

533, 865  
10/533865

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/041966 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09K 19/38

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012083

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. Oktober 2003 (30.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 51 861.0 7. November 2002 (07.11.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH [DE/DE]; Zielstattstr.20, 81379 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HANELT, Eckhard [DE/DE]; Lerchenweg 10a, 82269 Geltendorf (DE). GEBHARD, Thilo [DE/DE]; Thalkirchner Strasse 180, 81371 München (DE). JANDKE, Markus [DE/DE]; Lessingstr.9, 84508 Burgkirchen (DE).

(74) Anwälte: FRITZ, Helmut usw.; c/o Wacker-Chemie GmbH, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMERISABLE MIXTURES

(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE MISCHUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a polymerisable mixture (P) containing A) monomers or oligomers (A), each of said monomers or oligomers (A) comprising at least two polymerisable functional groups which are selected from (meth)acrylate ester groups, epoxy groups and vinyl ether groups, B) liquid-crystalline monomers or oligomers (B), each of said monomers or oligomers (B) comprising at least one mesogen group having an aromatic double ring structure and just one polymerisable functional group which is selected from (meth)acrylate ester groups, epoxy groups and vinyl ether groups, and C) between 1 and less than 50 wt. %, in relation to the polymerisable mixture, of a monomer (C) comprising at least one mesogen group having an aromatic double ring structure and no groups which can react with the polymerisable functional groups of the monomers or oligomers (A) and (B).

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist eine polymerisierbare Mischung (P) enthaltend A) Monomer oder Oligomer (A), wobei jedes der Monomere oder Oligomere (A) mindestens zwei polymerisierbare funktionelle Gruppen aufweist, die ausgewählt werden aus (Meth-)Acrylatester-, Epoxy- und Vinylethergruppen, B) flüssigkristallines Monomer oder Oligomer (B), wobei jedes der Monomere oder Oligomere (B) mindestens eine mesogene Gruppe mit aromatischer Doppelringstruktur sowie genau eine polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweist, die ausgewählt wird aus (Meth-)Acrylatester-, Epoxy- und Vinylethergruppen, C) 1 bis weniger als 50 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierbare Mischung, eines Monomeren (C), das mindestens eine mesogene Gruppe mit aromatischer Doppelringstruktur aufweist und keine Gruppe enthält, die mit den polymerisierbaren funktionellen Gruppen der Monomeren oder Oligomeren (A) und (B) reagieren kann.

WO 2004/041966 A1

## Polymerisierbare Mischungen

Die Erfindung betrifft polymerisierbare Mischungen und daraus herstellbare optisch anisotrope Polymere.

5  
Niedermolekulare nematische oder smektische Verbindungen können im Temperaturbereich der flüssigkristallinen Phase in dünnen Schichten gut orientiert werden und besitzen dann eine optische Anisotropie, mit der polarisiertes Licht kontrolliert  
10 beeinflusst werden kann. Technisch wird dieser Effekt zum Beispiel in Flüssigkristallanzeigen (LCDs) ausgenutzt, in denen die Helligkeit einzelner Pixel verändert wird, indem die Orientierung der Moleküle durch Anlegen eines elektrischen Feldes umgeschaltet wird. Durch geeignete Wahl von Verbindungen  
15 mit hoher Brechungsindexanisotropie  $\Delta n$  können bei Schichtdicken von wenigen  $\mu\text{m}$  optische Verzögerungen in der Größenordnung der Wellenlängen des sichtbaren Lichts erreicht werden. Die optische Anisotropie dieser Schichten aus niedermolekularen flüssigkristallinen Verbindungen ist wegen der thermischen  
20 Bewegung der Moleküle und des begrenzten flüssigkristallinen Phasenbereichs jedoch nur in einem sehr eingeschränkten Temperaturbereich stabil. Um dauerhafte Schichten mit einer definierten optischen Anisotropie zu erzeugen, die auch bei einer Temperaturänderung erhalten bleibt, verwendet man daher  
25 flüssigkristalline Verbindungen mit polymerisierbaren Gruppen, die durch eine chemische Reaktion zu einem Polymerfilm vernetzt werden. Besonders bewährt haben sich zu diesem Zweck flüssigkristalline Seitenkettenpolymere, die aus  
polymerisierbaren nematischen und smektischen Monomeren und  
30 Oligomeren, wie sie beispielsweise in WO 96/25470 beschrieben sind, hergestellt werden.

Für viele Anwendungen ist die Höhe der optischen Anisotropie  $\Delta n$  von zentraler Bedeutung. Während bei einer reinen

Retarderfunktion die gesamte optische Verzögerung  $\Delta n \cdot d$  außer durch den Materialparameter  $\Delta n$  auch durch die Dicke  $d$  einer Schicht eingestellt werden kann, ist dies beispielsweise für die Breite  $\Delta \lambda$  einer cholesterischen Reflexionsbande nicht mehr  
5 möglich, da diese wegen  $\Delta \lambda / \lambda = \Delta n / n$  direkt von der Doppelbrechung  $\Delta n$  abhängt (mit  $\lambda$  = Mittenwellenlänge der cholesterischen Reflexionsbande,  $n$  = mittlerer Brechungsindex des Materials). Das  $\Delta n$  des Materials läßt sich zwar in gewissen Grenzen durch eine geeignete Wahl der chemischen Gruppen der Mesogene  
10 variieren, diese Wahl ist unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten jedoch stark eingeschränkt. Besonders Verbindungen mit hohem  $\Delta n$  wie zum Beispiel Tolane erfordern aufwendige Synthesen und sind wegen der zu hohen Kosten für Anwendungen mit hohem Materialbedarf kaum geeignet.

15 Die optische Anisotropie einer Flüssigkristallschicht wird sowohl durch die Polarisierbarkeit der einzelnen Moleküle im Frequenzbereich des sichtbaren Lichts als auch durch den temperaturabhängigen Ordnungsparameter des Ensembles aller  
20 Moleküle bestimmt (W. Maier, A. Saupe, Z. Naturforsch., Teil A 14, 882 (1959); ibid. 15, 287 (1960)). Bei der Polymerisation der Flüssigkristallschicht kann es zu einer Änderung der optischen Anisotropie kommen. Da sich die chemischen Strukturen der Mesogene vor und nach der Polymerisation kaum  
25 unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, daß auch die optische Polarisierbarkeit in beiden Fällen ähnlich ist. Für die Veränderung der optischen Anisotropie ist hauptsächlich der Ordnungsparameter verantwortlich. Um eine Reduzierung des Ordnungsparameters beim Polymerisieren zu vermeiden, werden in  
30 den bisher bekannten flüssigkristallinen Mischungen zur Herstellung optisch anisotroper Polymerfilme daher meistens Verbindungen eingesetzt, bei denen die polymerisierbaren

Gruppen durch einen Alkylspacer vom mesogenen Rumpf des Moleküls entkoppelt werden.

Besonders geeignete Flüssigkristalle sind die in WO 96/25470  
5 beschriebenen Mischungen, die flüssigkristalline Monomere oder  
Oligomere mit genau einer polymerisierbaren Gruppe enthalten  
und die zur Erhöhung der Vernetzungsdichte und damit der  
Stabilität des Films noch zusätzliche Komponenten besitzen, die  
mindestens zwei polymerisierbare Gruppen tragen. Die  
10 polymerisierbaren Gruppen sind im Allgemeinen nicht mesogen und  
stören die Ordnung der flüssigkristallinen Phase. Daher sind in  
solchen Mischungen flüssigkristalline Verbindungen mit nur  
einer polymerisierbaren Gruppe solchen mit zwei  
polymerisierbaren Gruppen vorzuziehen, wenn das Ziel ein  
15 Polymerfilm mit einer möglichst hohen optischen Anisotropie  
ist.

Für die Polymerfilme muß weiterhin gewährleistet sein, daß die  
optische Anisotropie der orientierten aber noch nicht  
polymerisierten flüssigkristallinen Mischung auch nach der  
20 Polymerisationsreaktion erhalten bleibt. Man stellt jedoch  
fest, daß die nach WO 96/25470 hergestellten Polymerfilme im  
Gegensatz zu früheren Untersuchungen mit flüssigkristallinen  
Monomeren, die zwei polymerisierbare Gruppen tragen  
(D.J. Broer, G.N. Mol, Makromol. Chem. 192, 59 (1991)) oft eine  
25 geringere optische Anisotropie besitzen als die orientierten  
Schichten aus dem selben Material vor der  
Polymerisationsreaktion.

Im Stand der Technik sind polymerisierbare flüssigkristalline  
30 Mischungen bekannt, die nichtpolymerisierbare  
flüssigkristalline Komponenten enthalten, die aber nach der  
Polymerisation keinen homogenen Polymerfilm ergeben.  
Insbesondere sind diese Filme für Anwendungen, für die ein

hohes  $\Delta n$  erforderlich ist, nicht oder nur bedingt geeignet. In EP 451905 A werden anisotrope Gele beschrieben, die aus Mischungen von polymerisierbaren Komponenten mit niedermolekularen, flüssigkristallinen Materialien hergestellt werden. Kennzeichen dieser Gele ist, daß das niedermolekulare, flüssigkristalline Material eine kontinuierliche Phase um das Polymernetzwerk bildet. In diesen polymerstabilisierten flüssigkristallinen Gelen sind die niedermolekularen, flüssigkristallinen Komponenten noch beweglich und können durch Einwirken einer äußeren Kraft, z.B. ein elektrisches Feld, geschaltet werden. Sie besitzen jedoch keine thermische und mechanische Stabilität und sind daher als stabiler optisch anisotroper Polymerfilm nicht geeignet.

In US 6,181,395 B1 wird ein Film beschrieben, der als breitbandiger Zirkularpolarisator Verwendung findet. Durch Segregation einer nichtpolymerisierbaren flüssigkristallinen Komponente in einem polymerisierbaren cholesterischen Material soll ein nichtlinearer Gradient der Zusammensetzung senkrecht zur Filmoberfläche erzeugt werden, d.h. die Filme sind nicht homogen. Über die mechanische Stabilität und die optische Anisotropie der Filme wird nichts ausgesagt. Außer den gegebenen speziellen Beispielen ist keine allgemeingültige Vorschrift angegeben, wie das LC-Material ausgewählt werden muß, um den in US 6,181,395 B1 beschriebenen Effekt einer nichtlinearen Ganghöhenvariation der cholesterischen Reflexionsbande zu erreichen. Die daraus resultierende starke Verbreiterung der cholesterischen Reflexionsbande wird unabhängig vom durch die Doppelbrechung  $\Delta n$  theoretisch vorgegebenen Wert  $\Delta\lambda/\lambda = \Delta n/n$  erreicht. Die in den Beispielen verwendeten LC-Mischungen enthalten im Polymeranteil keine aromatischen Doppelringstrukturen und sind nicht geeignet, in

den Polymerfilmen eine hohe optische Anisotropie im Sinne dieser Erfindung zu gewährleisten.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine  
5 polymerisierbare Mischung bereitzustellen, aus der mit  
möglichst geringem Syntheseaufwand ein stabiler Polymerfilm mit  
hoher optischer Anisotropie  $\Delta n$  hergestellt werden kann.

10 Gegenstand der Erfindung ist eine polymerisierbare Mischung (P)  
enthaltend

A) Monomer oder Oligomer (A), wobei jedes der Monomere oder  
Oligomere (A) mindestens zwei polymerisierbare funktionelle  
Gruppen aufweist, die ausgewählt werden aus (Meth-  
15 )Acrylatester-, Epoxy- und Vinylethergruppen,

B) flüssigkristallines Monomer oder Oligomer (B), wobei jedes  
der Monomere oder Oligomere (B) mindestens eine mesogene  
Gruppe mit aromatischer Doppelringstruktur sowie genau eine  
polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweist, die  
20 ausgewählt wird aus (Meth-)Acrylatester-, Epoxy- und  
Vinylethergruppen,

C) 1 bis weniger als 50 Gew.-%, bezogen auf die  
polymerisierbare Mischung, eines Monomeren (C), das  
mindestens eine mesogene Gruppe mit aromatischer  
25 Doppelringstruktur aufweist und keine Gruppe enthält, die  
mit den polymerisierbaren funktionellen Gruppen der  
Monomeren oder Oligomeren (A) und (B) reagieren kann.

Überraschend zeigen die durch Polymerisation der Mischung (P)  
30 hergestellten Polymere, insbesondere Polymerfilme (F) daraus,  
bis zu 50% höhere optische Anisotropien als Filme aus in der  
Literatur bekannten Zusammensetzungen, bei denen die  
flüssigkristallinen Monomere oder Oligomere ähnliche mesogene

Gruppen besitzen, die jedoch jeweils mindestens eine polymerisierbare funktionelle Gruppe enthalten oder bei denen die flüssigkristallinen Monomere oder Oligomere keine aromatischen Doppelringstrukturen aufweisen. Die optische

5 Anisotropie  $\Delta n$  ist bevorzugt größer als 0,18 für nematische und bevorzugt größer als 0,16 für cholesterische LC-Polymere und ändert sich bei einer Temperaturänderung von 0°C bis 80°C vorzugsweise weniger als 10%.

10 Überraschend wurde gefunden, daß bereits geringe Zugaben an nichtpolymerisierbaren flüssigkristallinen Komponenten (C) die optische Anisotropie eines aus dieser LC-Mischung hergestellten Polymerfilms (F) bedeutend steigern können. Dies trifft insbesondere auch dann zu, wenn die mesogenen Gruppen dieser

15 Komponenten (C) ähnliche chemische Strukturen und damit ähnliche optische Polarisierbarkeiten besitzen wie die polymerisierbaren Mischungskomponenten. Dabei bildet die Mischung (P) vorzugsweise eine homogene Phase. Die Ordnung dieser homogenen Phase ist vorzugsweise nematisch,

20 cholesterisch oder smektisch. Im fertigen Polymerfilm (F) stellen die nichtpolymerisierten flüssigkristallinen Komponenten vorzugsweise keine eigene kontinuierliche Phase dar, sondern sind vorzugsweise homogen im Netzwerk verteilt, um die Homogenität und die mechanische Stabilität des Polymerfilms (F) zu gewährleisten. Daher beträgt der Anteil der

25 nichtpolymerisierbaren flüssigkristallinen Monomeren (C) in der Mischung unter 50%. Nichtpolymerisierbare Gruppen im Sinne dieser Erfindung können auch funktionelle Gruppen wie die Allylgruppe sein, die wegen ihrer Reaktionsträgheit

30 beispielsweise in einer Mischung mit (Meth-)Acrylatester-, Epoxy- oder Vinylether-Gruppen bei einer Copolymerisation nicht oder nur wenig mitreagieren. Vorzugsweise enthalten die Monomeren (C) in der polymerisierbaren Mischung (P) keine

(Meth-) Acrylatester-, Epoxy-, Vinylether-, Thiol-, oder andere Gruppen, die bei der Polymerisation oder Copolymerisation mitreagieren.

5 Dagegen gibt es andere flüssigkristalline Verbindungen wie zum Beispiel die in WO 96/25470 beschriebenen Thiolverbindungen, die als Monomere der Gruppe (C) nicht geeignet sind, da sie mit den (Meth-)Acrylatester-, Epoxy- und Vinylether-Gruppen reagieren. In WO 96/25470 werden diese flüssigkristallinen Thiolverbindungen zur Terminierung der radikalischen  
10 Polymerisation und damit zur Regelung der Länge der Polymerketten verwendet.

Als mesogene Gruppen im Sinne dieser Erfindung werden diejenigen chemischen Gruppen bezeichnet, die in einem Molekül  
15 flüssigkristalline Eigenschaften hervorrufen können. Prinzipiell sind alle in der Literatur bekannten mesogenen Gruppen für die Komponenten (A), (B) und (C) geeignet. Eine regelmäßig aktualisierte Sammlung bekannter mesogener Gruppen wird von V. Vill et al. als Datenbank unter der Bezeichnung  
20 LiqCryst herausgegeben (zu beziehen bei LCI Publisher GmbH, Eichenstr. 3, D-20259 Hamburg). Bevorzugt werden solche mesogenen Gruppen verwendet, die in einem industriellen Maßstab synthetisch leicht zugänglich sind und die Verbindungen  
25 ergeben, die eine für die Anwendung als Polymerfilm (F) ausreichende Stabilität über einen langen Zeitraum gewährleisten. Beispiele dafür sind chemische Strukturelemente wie Carbonsäureester und Alkohole basierend auf Phenyl-, Biphenyl-, Cyanobiphenyl-, Naphtyl- und Cyanonaphtylderivaten sowie Kombinationen aus diesen Gruppen.

30

Aromatische Doppelringstrukturen im Sinne dieser Erfindung sind zwei monocyclische aromatische Gruppen, welche durch eine Einfachbindung direkt verbunden sind oder bicyclische

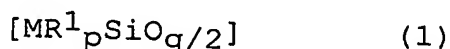


aromatische Gruppen. Bevorzugte aromatische Doppelringstrukturen sind je zwei durch eine Einfachbindung verbundene monocyclische Gruppen, die ausgewählt werden aus 1,4-Phenylen, 2,5-Pyridinylen und 2,5-Pyrenylen und die aromatischen Doppelringe 2,6-Naphthyliden, 2,7-Naphthyliden und 1,4-Naphthyliden, wobei diese aromatischen Doppelringstrukturen auch substituiert sein können.

Vorzugsweise weisen die Monomere oder Oligomere (A) mindestens eine mesogene Gruppe und mindestens zwei polymerisierbare funktionelle Gruppen auf, die ausgewählt werden aus (Meth-)Acrylatester, Epoxy und Vinylether.

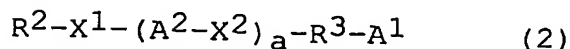
Bevorzugte Oligomere (A) und (B) weisen ein Polymerrückgrat und mesogene Seitengruppen auf.

Besonders bevorzugte Oligomere (A) und (B) sind solche, die mindestens zwei gleiche oder verschiedene Einheiten der allgemeinen Formel (1)



enthalten, in denen unabhängig voneinander jeweils entweder  $p=1$  und  $q=2$  oder  $p=2$  und  $q=1$  ist,

$R^1$  gleiche oder verschiedene  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Kohlenwasserstoffreste bedeutet, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, n-Nonyl-, und n-Decylrest oder der Phenylrest, M gleiche oder verschiedene mesogene Seitengruppen der allgemeinen Formel (2)



sind, wobei

**R<sup>2</sup>** einen Rest der Formel  $(CH_2)_n$  bedeutet, in dem  $n$  eine ganze Zahl im Wert von 2 bis 10 ist, wobei eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylenheiten durch  
5 Sauerstoffatome oder Dimethylsilylreste ersetzt sein können,

**R<sup>3</sup>** eine chemische Bindung oder einen Rest der Formel  $(CH_2)_m$  bedeutet, in dem  $m$  eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 13 ist, wobei eine oder mehrere, einander nicht benachbarte  
10 Methylenheiten durch Sauerstoffatome oder Dimethylsilylreste ersetzt sein können,

**x<sup>1</sup>** eine chemische Bindung ist oder ausgewählt wird aus zweibindigen Resten der Gruppe -O-, -COO- und -OCO-,

**x<sup>2</sup>** gleiche oder verschiedene Bindungsgruppen bedeutet, die  
15 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe der chemischen Bindung und zweibindigen Resten der Gruppe -COO-,  
-OCO-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH=N-, -N=CH-, -N=N-, -CONH-, -HONC-,  
-C≡C-, -CH=CH-, -N=N(O)- und -N(O)=N-,

**A<sup>2</sup>** gleiche oder verschiedene monocyclische Gruppen bedeutet,  
20 die unabhängig voneinander ausgewählt werden aus zweibindigen Resten der Gruppe 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen, 2,5-Pyridinylen, 2,5-Pyrenylen, 2,5-Pyrimidinylen, 5,2-Pyrimidinylen, 2,5-Dioxanylen, 5,2-Dioxanylen, und den aromatischen Doppelringen 2,6-  
25 Naphthyliden, 2,7-Naphthyliden und 1,4-Naphthyliden, wobei diese Reste auch substituiert sein können,

**A<sup>1</sup>** eine Endgruppe bedeutet, die ausgewählt wird aus der Gruppe der Wasserstoffatome, Halogenatome, Hydroxyl-, Nitril-, Cyano-, Acryloyloxy-, (Meth)acryloyl-, (Meth)acrylethylenoxyreste, Epoxy, Vinylether, Cholestanreste,  
30 Cholesterylreste, Doristerylreste, Dianhydrohexitreste, Tartratreste, Phenyl-, Cyclohexanreste und der Alkenylreste

mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Sauerstoffatome oder Dimethylsilylreste ersetzt sein können und

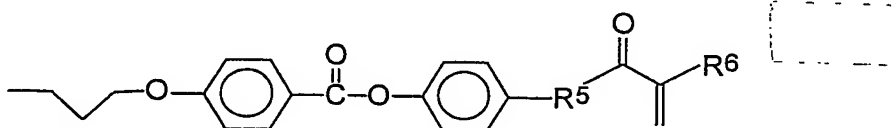
5 a die Werte 2, 3 oder 4 annehmen kann.

Besonders bevorzugte siliziumhaltige Oligomere aus Einheiten der allgemeinen Formel (1) sind Cyclotetrasiloxan, Cyclopentasiloxan, Tetramethyldisiloxan und substituierte  
10 lineare Polymethylsiloxane mit bevorzugter Anzahl der .. Siliziumatome von 4 bis 20 und vorzugsweise Trimethylsilylgruppen als Endgruppen.

Besonders bevorzugt als Reste  $R^1$  sind Methylreste.

15

Besonders bevorzugte mesogene Seitengruppen der Oligomere (A) und (B) sind diejenigen der allgemeinen Formel (3),



(3),

20

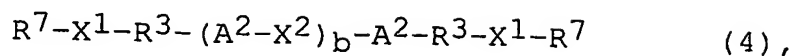
in der

$R^5$  ein Sauerstoffatom oder einen Oxyalkylenoxyrest mit 1- bis 11-Kohlenstoffatomen, in dem eine oder mehrere, nicht miteinander oder mit Sauerstoff benachbarte

25 Methyleneinheiten durch Sauerstoffatome ersetzt sein können und

$R^6$  ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest bedeuten.

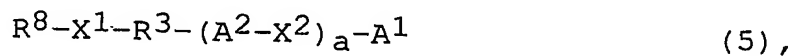
Besonders bevorzugte Monomere (A) sind Verbindungen der  
30 allgemeinen Formel (4)



wobei  $R^3$ ,  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $A^1$  und  $A^2$  die für die allgemeine Formel (2) angegebenen Bedeutungen haben und

- 5  $R^7$  ausgewählt wird aus gleichen oder verschiedenen Resten der Gruppe der Acryloyloxy-, (Meth)acryloyloxy-, (Meth)-acrylethylenoxyreste, Epoxy und Vinylether und  
b die Werte 1, 2 oder 3 annehmen kann.

- 10 Besonders bevorzugte Monomere (B) sind Verbindungen der allgemeinen Formel (5)



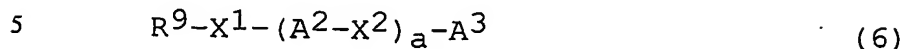
- 15 wobei  $R^3$ ,  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $A^1$ ,  $A^2$  und a die für die allgemeine Formel (2) angegebenen Bedeutungen haben und

- $R^8$  ausgewählt wird aus der Gruppe der Acryloyloxy-, (Meth)acryloyloxy-, (Meth)acrylethylenoxyreste, Epoxy und Vinylether und der Gruppe der Alkylreste oder Alkenylreste  
20 mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Sauerstoffatome oder Dimethylsilylreste ersetzt sein können.

- 25 Vorzugsweise enthält die polymerisierbare Mischung (P) mindestens 5, insbesondere mindestens 10 Gew.-% und höchstens 95, insbesondere höchstens 80 Gew.-% Monomer oder Oligomer (A).

- Vorzugsweise enthält die polymerisierbare Mischung (P)  
30 mindestens 5, insbesondere mindestens 10 Gew.-% und höchstens 95, insbesondere höchstens 80 Gew.-% flüssigkristallines Monomer oder Oligomer (B).

Besonders bevorzugte flüssigkristalline Monomere (C) sind Verbindungen der allgemeinen Formel (6)



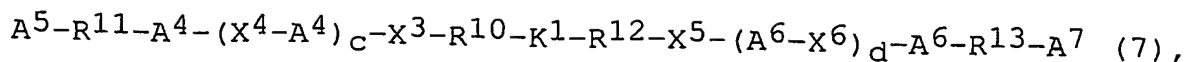
wobei  $R^3$ ,  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $A^2$  und  $a$  die für die allgemeinen Formeln (1) und (2) angegebenen Bedeutungen haben und

10  $R^9$  einen Carboxylrest oder einen Alkyl - oder Alkenylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Sauerstoffatome oder Dimethylsilylreste ersetzt sein können und

15  $A^3$  ausgewählt wird aus der Gruppe der Wasserstoffatome, Halogenatome, Hydroxyl-, Nitril-, Cyano-, Cholestanreste, Cholesterylreste, Doristerylreste, Dianhydrohexitreste, Tartratreste, Phenyl, Cyclohexanreste und der Alkenylreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylenheiten durch  
20 Sauerstoffatome oder Dimethylsilylreste ersetzt sein können.

Vorzugsweise enthält die polymerisierbare Mischung (P) mindestens 5, insbesondere mindestens 10 Gew.-% und höchstens  
25 40, insbesondere höchstens 35 Gew.-% Monomer (C).

Die polymerisierbaren Mischungen (P) können gegebenenfalls chirale Komponenten (D) enthalten, die polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweisen oder nicht. Besonders bevorzugte  
30 chirale Komponenten (D) sind Verbindungen der allgemeinen Formel (7):



wobei

$K^1$  ausgewählt wird aus der Gruppe der Dianhydrohexit-Derivate  
und Tartratreste und insbesondere Dianhydrosorbid oder  
Dianhydromannit,

$R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$  unabhängig voneinander dieselbe Bedeutung  
wie  $R^3$  haben,

$X^3$  und  $X^5$  unabhängig voneinander dieselbe Bedeutung wie  $X^1$   
haben,

$X^4$  und  $X^6$  unabhängig voneinander dieselbe Bedeutung wie  $X^2$   
haben,

$A^4$  und  $A^6$  unabhängig voneinander dieselbe Bedeutung wie  $A^2$   
haben,

$A^5$  und  $A^7$  gleiche oder verschiedene Reste bedeuten, die  
ausgewählt sind aus der Gruppe der Wasserstoffatome,  
Halogenatome, Hydroxyl-, Nitril-, Cyano-, Acryloyloxy-,  
(Meth)acryloyloxy-, (Meth)acrylethylenoxyreste, Epoxy,  
Vinylether, Phenyl-, Cyclohexanreste und der Alkenylreste  
mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei eine oder mehrere,  
einander nicht benachbarte Methyleneinheiten durch  
Sauerstoffatome oder Dimethylsilylreste ersetzt sein  
können,

und  $b$ ,  $c$  unabhängig voneinander die Werte 0, 1 oder 2 annehmen  
können.

In einer cholesterischen Mischung enthält die polymerisierbare  
Mischung (P) abhängig von der HTP (helical twisting power) der  
chiralen Komponente und der angestrebten Reflexionswellenlänge  
vorzugsweise mindestens 0,1, und höchstens 50, insbesondere  
höchstens 20 Gew.-% chirale Komponente „(D)“.

Es kann sich bei den Komponenten (A), (B), (C) und (D) jeweils um eine Verbindung oder um ein Gemisch von Verbindungen handeln.

- 5 Die polymerisierbaren Mischungen (P) können gegebenenfalls weitere Additive (E) enthalten, die ausgewählt werden aus der Gruppe der Initiatoren, Inhibitoren, Beschleuniger, Farbstoffe, Haftvermittler und oberflächenaktiven Substanzen in Gewichtsanteilen, die die Ausbildung einer flüssigkristallinen  
10 Phase nicht behindern.

Vorzugsweise enthält die polymerisierbare Mischung (P) mindestens 0,01 und höchstens 10, insbesondere höchstens 5 Gew.-% Additive (E).

- 15 Die Herstellung flüssigkristalliner Monomere und Oligomere ist in der Literatur beschrieben.  
Verschiedene kontinuierliche oder diskontinuierliche Verfahren zur Herstellung von optisch anisotropen Polymeren (F) und insbesondere von optisch anisotropen Polymerfilmen (F) aus den  
20 polymerisierbaren Mischungen (P) sind ebenfalls prinzipiell bekannt. Dabei wird die polymerisierbare Mischung (P) auf ein Substrat aufgetragen, orientiert und anschließend durch eine chemische Reaktion, insbesondere Polymerisation fixiert.  
Vorzugsweise wird im Temperaturbereich der flüssigkristallinen  
25 Phase der polymerisierbaren Mischung (P) orientiert.

- Das Auftragen der polymerisierbaren Mischungen (P) auf die Substratoberfläche kann in Lösung oder als lösungsmittelfreie Schmelze oberhalb des Glaspunkts der Mischung, beispielsweise  
30 durch Spincoating, mit einer Rakel oder einer Walze, durchgeführt werden. Falls zum Auftragen ein Lösungsmittel verwendet wird, muß dieses in einem nachfolgenden Trocknungsschritt entfernt werden. Die Dicke der trockenen LC-

Schicht auf dem Substrat hängt von den Anforderungen der jeweiligen Anwendung ab. Soll der Polymerfilm (F) beispielsweise als Verzögerungsplatte verwendet werden, dann ist die notwendige Dicke der Quotient aus geforderter optischer Verzögerung und optischer Anisotropie der orientierten LC-Schicht. Bei cholesterischen LC-Polymeren, bei denen die polymerisierbare Mischung (P) eine chirale Komponente enthält, bestimmt die Schichtdicke die Anzahl der Ganghöhen der cholesterischen Helix und damit die Form der Reflexionsbande. Vorzugsweise beträgt die Dicke der trockenen Polymerfilme (F) 0,5  $\mu\text{m}$  bis 500  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 1  $\mu\text{m}$  bis 50  $\mu\text{m}$ . Im Fall von cholesterischen Polymerfilmen (F) beträgt die Schichtdicke besonders bevorzugt mehr als die dreifache Ganghöhe der cholesterischen Helix.

Der Polymerfilm (F) kann auf einem Substrat als einseitig offene Schicht präpariert werden oder durch ein zweites Substrat abgedeckt werden. Die Präparation einseitig offener Polymerfilme (F) im Schmelzauftrag und aus einer Lösung sind beispielsweise in EP 358208 A und EP 617111 A beschrieben.

Verschiedene Verfahren zur kontinuierlichen und diskontinuierlichen Herstellung von LC-Polymerfilmen zwischen zwei Substraten sind beispielsweise in EP 601483 A und EP 631157 A beschrieben. Zur Verbesserung der Benetzung des Substrats oder der Orientierung der Mesogene an der offenen Oberfläche können die polymerisierbaren Mischungen (P) wie in EP 617111 A gezeigt in geringen Gewichtsanteilen als Additive (E) oberflächenaktive Substanzen enthalten, wie sie beispielsweise zur Verlaufsverbesserung aus der Lackherstellung bekannt sind. Besonders geeignete oberflächenaktive Substanzen sind Organosiloxane, die beispielsweise von der Wacker-Chemie GmbH als Lackhilfsmittel käuflich erhältlich sind. Die Organosiloxane können als Oligomere auch selbst flüssigkristalline Eigenschaften haben. Wenn der Polymerfilm



(F) nach dem Vernetzen auf dem Substrat verbleiben soll, kann die Haftung auf dem Substrat abhängig von der Beschaffenheit der Substratoberfläche durch geeignete Haftvermittler in der polymerisierbaren Mischung (P) verbessert werden, die ebenfalls  
5 Stand der Technik sind. Eine Verbesserung der Haftung des Polymerfilms (F) auf dem Substrat kann auch durch eine geeignete Vorbehandlung des Substrats, beispielsweise eine Coronabehandlung, erreicht werden. Die Additive (E), die selbst keine flüssigkristallinen Eigenschaften besitzen, werden nur in  
10 so geringer Menge zugesetzt, daß sie die Ausbildung der flüssigkristallinen Phase nicht beeinträchtigen.

Die Orientierung der Mesogene in der polymerisierbaren Mischung (P) erfolgt beispielsweise durch die Scherung des Materials beim Auftragen oder beim Aufbringen des zweiten Substrats oder  
15 beispielsweise nach dem Auftragen durch die Wechselwirkung der Mesogene mit der bzw. den entsprechend ausgewählten Substratoberflächen oder durch ein elektrisches oder magnetisches Feld. Dies geschieht vorzugsweise in einem Temperaturbereich von oberhalb des Glaspunktes oder  
20 Schmelzpunkts bis unterhalb des Klärbeginns der jeweiligen polymerisierbaren Mischungen (P). Um einen einfachen technischen Prozeß zu ermöglichen, wird die Zusammensetzung der polymerisierbaren Mischungen (P) vorzugsweise so abgestimmt, daß die optimale Orientierungstemperatur 20°C bis 150°C  
25 beträgt.

Wenn die Orientierung der Mesogene durch eine Wechselwirkung mit der bzw. den Substratoberflächen erfolgen soll, dann kann zur Verbesserung der orientierenden Wirkung eine geeignete Orientierungsschicht durch bekannte, in der Literatur  
30 beschriebene Coating-, Druck- oder Tauchverfahren auf das Substrat oder die Substratoberflächen aufgebracht werden. Die Orientierungsschichten oder die Substrate können durch zusätzliche Behandlung, z.B. Reiben, eine die Orientierung

begünstigende Oberflächenstruktur erhalten. Eine ortsabhängige Veränderung der Orientierungsrichtung ist beispielsweise durch bekannte Verfahren zur Strukturierung einer

Orientierungsschicht im  $\mu\text{m}$ - bis mm-Bereich mittels Belichtung mit polarisiertem UV-Licht durch eine Maske möglich. Geeignete Verfahren zum Erreichen einer Neigung zwischen den Mesogenen einer flüssigkristallinen Phase und ihren Grenzflächen sind ebenfalls in der Literatur beschrieben, beispielsweise die Belichtung mit polarisiertem UV-Licht oder das Aufdampfen anorganischer Materialien unter einem schrägen Winkel...

Wenn der aus der polymerisierbaren Mischung (P) hergestellte Polymerfilm (F) nach der Herstellung auf dem Substrat verbleibt, dann sind als Substrate bevorzugt solche Materialien geeignet, die zur Herstellung von optischen Elementen bekannt

sind. Besonders bevorzugt sind Substrate, die im für die jeweilige Anwendung relevanten Wellenlängenbereich transparent oder semitransparent sind, wie viele organische oder anorganische Substrate, oder metallische Substrate, die das

Licht reflektieren. Diese Einschränkung entfällt, wenn der Polymerfilm (F) nach der Herstellung vom Substrat abgelöst wird. In diesem Fall werden solche Substrate besonders bevorzugt, die nur eine geringe Haftung auf der Oberfläche vermitteln. Die Substrate können eben oder gekrümmt sein.

Besonders bevorzugt werden Substrate verwendet, die bei der Temperatur der Herstellung, Verarbeitung und Anwendung des Polymerfilms (F) mechanisch stabil sind.

Ganz besonders bevorzugt sind Glas- oder Quarzplatten, Polymerfilme, wie beispielsweise Polycarbonate, Polysulfone, Polyalkylenterephthalate, Polyalkylennaphthalate oder Polyimide und polierte Metalloberflächen. Bei Bedarf können das oder die Substrate mit einer zusätzlichen Orientierungshilfe beispielsweise einer Schicht aus Polyimid, Polyamid, Polyvinylalkohol oder einem Siliciumoxid versehen sein.

Nach erfolgter Orientierung wird die polymerisierbare Mischung (P) polymerisiert oder copolymerisiert. Dabei werden die Mischungskomponenten, die polymerisierbare funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth-)Acrylatester, Epoxy und Vinylether aufweisen, dreidimensional vernetzt. Diese Vernetzung wird vorzugsweise mittels freier Radikale bewirkt, welche durch Peroxide, durch UV-Licht oder durch energiereiche elektromagnetische Strahlung oder thermisch erzeugt werden. Die Vernetzung kann aber auch mittels direkt an Silicium gebundene Wasserstoffatome enthaltende Vernetzer unter Katalyse durch Platinmetallkatalysatoren bewirkt werden oder sie kann auch kationisch oder anionisch erfolgen. Besonders bevorzugt ist die Vernetzung durch UV-Licht, die in EP 358208 A beschrieben ist. Der resultierende Polymerfilm kann zusammen mit dem Substrat in Form eines Laminats, als einseitig offener Film oder nach Entfernen des oder der Substrate auch als freier Film verwendet werden.

Eine bevorzugte Anwendungsform der resultierenden optisch anisotropen Polymerfilme (F) sind optisch anisotrope Plättchen, die im folgenden Text auch als LC-Plättchen bezeichnet werden. Diese optisch anisotrope Plättchen können hergestellt werden durch Zerkleinern von Polymerfilmen (F). In EP 601483 A ist beschrieben, wie Pigmente mit flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase, die farbiges Licht reflektieren, durch Ablösen eines polymerisierten cholesterischen Films vom Substrat und anschließendes Zerkleinern der so gewonnenen Rohschollen hergestellt werden können. Danach können die Pigmente in ein geeignetes Bindemittelsystem eingearbeitet und auf ein Substrat aufgebracht werden. In DE 196 19 460 A ist beschrieben, wie Plättchen mit für sichtbares Licht negativer Brechungsindexanisotropie durch ein ähnliches Verfahren hergestellt und verwendet werden können. Ebenso können auch die Polymerfilme (F) in optisch anisotrope Plättchen zerkleinert

und anschließend in einem Bindemittel auf ein Substrat aufgetragen werden.

Die Polymerfilme (F) mit hoher optischer Anisotropie können beispielsweise, wie in der Literatur beschrieben, angewendet werden als optische Retarderfilme zur Verbesserung der Eigenschaften von Flüssigkristallanzeigen. Abhängig von der Wahl der Substrate und der Orientierungsschichten sowie der Zusammensetzung der polymerisierbaren Mischungen (P) können unterschiedliche Formen der Orientierung erreicht werden, die in Flüssigkristallanzeigen wie beispielsweise TN - oder STN - Displays vorteilhaft eingesetzt werden können. Beispiele möglicher Orientierungen der Mesogene in den Polymerfilmen (F) sind eine homogene und planare Ausrichtung aller Mesogene, eine Hybridorientierung, bei der die Ausrichtung von einer Oberfläche zur gegenüberliegenden kontinuierlich von planar zu homöotrop wechselt, eine vollständig homöotrope Ausrichtung aller Mesogene oder eine um die Flächennormale verdrillte planare Orientierung, bei der die Mesogene beispielsweise durch Dotieren mit einem Chiralikum oder durch gegeneinander verdrehte Orientierungsschichten ähnlich wie in einer TN- oder STN-Zelle orientiert sind.

Durch geringfügige Abwandlung des oben beschriebenen Prozesses zur Herstellung der optisch anisotropen Polymerfilme (F) lassen sich weitere Anwendungen verwirklichen. Beispielsweise können absorptive Polarisationsfilter hergestellt werden, wenn eine polymerisierbare Mischung (P) verwendet wird, die zusätzlich zu den Mischungskomponenten mit polymerisierbaren funktionellen Gruppen und den Monomeren, die bei der Polymerisation oder Copolymerisation nicht mitreagieren, auch dichroitische Farbstoffmoleküle mit anisotropem Absorptionsverhalten enthält, die sich entlang der Mesogene ausrichten. Dabei zeichnen sich die Polymerfilme (F) dadurch aus, daß sie wegen ihres höheren

Ordnungsparameters ein verbessertes Kontrastverhältnis zwischen den beiden Polarisationszuständen des Lichts ermöglichen.

Digitale oder auch analoge optische Speichermedien, die auf einer lokalen Änderung des Brechungsindex beruhen, lassen sich

herstellen, indem die Orientierung der mesogenen Gruppen vor

dem Vernetzen lokal verändert wird. Dies kann beispielsweise durch lokale UV-Vernetzung durch eine für UV-Strahlung undurchlässige Maske erreicht werden, wenn zwischen den einzelnen Belichtungsschritten die von außen wirkenden

Orientierungskräfte oder die Temperatur der Polymerfilme (F) verändert wird, oder durch lokale Erwärmung der Polymerfilme

(F) zum Beispiel durch einen Laser, oder durch lokale Veränderung der HTP des enthaltenen Chiralikums (D) z.B. durch eine UV-induzierte Isomerisierung. Eine andere Möglichkeit ist

die Strukturierung der Orientierungsschicht, wie sie beispielsweise bei der LCD-Herstellung zur Erzeugung von Sub-

Pixeln angewendet wird. Die Polymerfilme (F) sind hier besonders geeignet, da für diese optische Speichermedien eine

hohe optische Anisotropie zur Verbesserung des Kontrasts zwischen den eingeschriebenen Informationseinheiten vorteilhaft

ist.

Wenn die polymerisierbare Mischung (P) zusätzliche Komponenten enthält, die eine chirale nematische Phase induzieren

(Chiralika), dann können die Polymerfilme (F) auch zur

Herstellung von polarisations- und wellenlängenselektiven optischen Filtern oder entsprechenden LC-Plättchen verwendet

werden. Die Chiralika erzeugen im Nematiten entweder eine rechts- oder linkshändig helikale Struktur, die zirkularpolarisiertes Licht mit gleicher Helizität reflektiert. Die zentrale

Wellenlänge der Reflexionsbande, die im folgenden als

Reflexionswellenlänge  $\lambda$  bezeichnet wird, ist proportional zum Brechungsindex  $n$  und zur Ganghöhe der helikalen Struktur, die mit zunehmender Chiralikumskonzentration abnimmt. Zusätzlich

ist die Reflexionswellenlänge vom Betrachtungswinkel abhängig. Die relative Breite der Bande  $\Delta\lambda/\lambda$  ist durch die relative optische Anisotropie  $\Delta n/n$  des Polymerfilms (F) gegeben. In den meisten aus der Literatur bekannten Fällen liegt  $\Delta\lambda$  zwischen 5% bis 15% der Reflexionswellenlänge.

Aus der Literatur sind zahlreiche für die polymerisierbare Mischung (P) geeignete Chiralika bekannt. Für linkshelikale Materialien wird oft auf Cholesterinverbindungen zurückgegriffen, die außer der Chiralität auch gute mesogene Eigenschaften mitbringen (siehe z.B. Makromol. Chem. 179, 829-832 (1978)). Es eignen sich z.B. auch die aus US A 4,996,330 und EP 626386 A bekannten Weinsäureimid-Derivate. Ein geeignetes rechtshelikales Steroid-System, das auf Cholest-8(14)-en-3-ol (Doristerol) bzw. dessen Derivaten basiert, ist in EP 664826 A beschrieben. Aus EP 739403 A und EP 749466 A sind vernetzbare, monomere Hexit-Derivate bzw. Mischungen von monomeren Hexit-Derivaten mit anderen flüssigkristallinen Verbindungen bekannt, die als monomere Dotierstoffe zur Herstellung von cholesterischen Netzwerken eingesetzt werden.

In US 5,827,449 sind Flüssigkristallmischungen beschrieben, die flüssigkristalline Organosiloxane und Dianhydrohexit-Derivate als links- oder rechtshelikale chirale Zusatzstoffe enthalten. Dabei sind Verbindungen aus der Gruppe Dianhydrosorbid, Dianhydromannit und Dianhydroidit besonders geeignet.

Aus solchen cholesterischen polymerisierbaren Mischungen (P) mit chiralen Zusatzstoffen können nach dem oben beschriebenen Verfahren Polymerfilme (F) und LC-Plättchen hergestellt werden. Ein Vorteil der Polymerfilme (F) mit hoher optischer Anisotropie ist die größere Breite der Reflexionsbande, die zu einer Verstärkung der Reflexion führt. Wenn die Konzentration der Chiralika so gewählt ist, daß die Reflexionswellenlänge der cholesterischen Bande im sichtbaren Wellenlängenbereich liegt, dann sind diese Polymerfilme (F) und LC-Plättchen hervorragend

für dekorative Anwendungen geeignet, da aufgrund des blickwinkelabhängigen Farbeindrucks und des metallischen Glanzes besondere Farbeffekte auftreten. Bei Anwendungen im Wertdruck und Markenschutz wird wegen dieser Farbeffekte und der Polarisierung des reflektierten Lichts außerdem ein guter Schutz gegen unerlaubtes Kopieren erreicht. Weitere Beispiele für Anwendungen in der Optik sind Filter (EP 302619 A) und optisch abbildende, wellenlängen- und polarisationsselektive Elemente für sichtbares Licht bis zum nahen UV (EP 631157 A).

Mögliche Anwendungsformen dieser optischen Elemente sind beispielsweise Strahlteiler, Spiegel und Linsen.

Bei geringer Konzentration der Chiralika eignen sich die Polymerfilme (F) besonders bevorzugt zur Herstellung von cholesterischen Filtern, die zirkularpolarisiertes Licht im infraroten Bereich (IR) reflektieren. Durch Verwendung gekrümmter Substrate wird so insbesondere die Herstellung optisch abbildender, wellenlängen- und polarisationsselektiver Elemente im IR-Bereich ermöglicht. Für viele Anwendungen

besonders bevorzugt sind solche IR-reflektierenden Polymerfilme (F) und LC-Plättchen, die im Bereich des sichtbaren Lichts transparent und farblos sind. Dazu liegt die Wellenlänge der unteren Bandkante bevorzugt über 750 nm. Eine Anwendung dieser IR-Schichten sind beispielsweise maschinenlesbare, für das menschliche Auge unsichtbare Beschriftungen oder Markierungen,

beispielsweise Sicherheitsmarkierungen auf Wertdrucken oder im Markenschutz. Bei diesen Anwendungen ist insbesondere die Zirkularpolarisation der reflektierten IR-Strahlung vorteilhaft, da diese eine Sicherheitsmerkmal ist, das nur schwierig nachgestellt werden kann. Eine andere Anwendung der

IR-reflektierenden Polymerfilme (F) und LC-Plättchen sind farblose und transparente Schutzschichten gegen Wärmestrahlung, beispielsweise Wärmeschutzverglasungen von Gebäuden oder Fahrzeugen. Da es bei dieser Anwendung darauf ankommt,

möglichst die gesamte Wärmestrahlung zu reflektieren, werden hier bevorzugt zwei Schichten mit entgegengesetztem Drehsinn der cholesterischen Helix kombiniert, um links- und rechtshelikale Polarisierung zu reflektieren. Besonders  
5 bevorzugt werden für diese Anwendung cholesterische Polymerfilme (F) mit Reflexionswellenlängen im IR verwendet, deren Reflexionsbande bei der Filmherstellung beispielsweise durch unten zitierte Maßnahmen zur Erzeugung einer variierenden Ganghöhe der helikalen Struktur zusätzlich verbreitert wurde.  
10 In optischen Geräten, die mit polarisiertem Licht arbeiten, wie beispielsweise die Flüssigkristallanzeigen, können cholesterische Polymerfilme vorteilhaft als Zirkularpolarisator für farbiges oder auch weißes Licht eingesetzt werden. Dabei sind die Polymerfilme (F) mit hoher optischer Anisotropie  
15 besonders geeignet, da sie wegen der größeren Bandbreite mehr polarisiertes Licht reflektieren. In US 5,235,443 A wird demonstriert, wie eine Schicht aus einem cholesterischen Flüssigkristall durch Ausnutzung der selektiven Reflexion von zirkularpolarisiertem Licht für die Steigerung der  
20 Lichtausbeute eines Projektors angewendet werden kann. Durch die Kombination mit einem doppelbrechenden Medium, das beide Polarisationszustände des Lichts relativ zueinander um ein Viertel der Wellenlänge verzögert ( $\lambda/4$ -Folie), ist auch die Erzeugung von linear polarisiertem Licht möglich. Eine solche  $\lambda$   
25  $/4$ -Folie kann ebenfalls durch einen Polymerfilm (F) ohne chirale Komponente (D) realisiert werden. Weitere Kombinationen von mehreren cholesterischen Filmen, die es ermöglichen, die optischen Eigenschaften über einen weiten Spektralbereich einzustellen, sind z. B. bei R. Maurer et al. unter dem Titel  
30 „Polarizing Color Filters made from Cholesteric LC Silicones“, SID International Symposium Digest of Technical Papers, Vol. 21, Las Vegas, 1990, S. 110 - 113 beschrieben. In den Beispielen wird dort unter anderem auch gezeigt, wie durch eine



Kombination von mehreren Schichten mit unterschiedlichem Pitch ein Polarisator mit einer Bandbreite von über 250 nm hergestellt wird, der den gesamten sichtbaren Spektralbereich des Lichtes abdeckt. Eine solche Kombination kann als  
5 reflektiver Linearpolarisator für weißes Licht verwendet werden.

Theoretische Überlegungen von R. Dreher, Solid State Communications, Vol. 12, 519 (1973), ebenso S. Mazkedian, S. Melone, F. Rustichelli, J. Physique Colloq. 36, C1-283 (1974)  
10 und L. E. Hajdo, A. C. Eringen, J Opt. Soc. Am. 36, 1017 (1976) zeigen, daß ein helikaler Schichtaufbau, dessen Pitch sich linear über die Schichtdicke des Filmes ändert, ebenfalls die Fähigkeit besitzt, zirkularpolarisiertes Licht in einem breiten Bandbereich zu reflektieren. Spezielle Verfahren zur Erzeugung  
15 eines solchen Pitchgradienten, die auch für die Polymerfilme (F) geeignet sind, werden beispielsweise in EP 606940 A, EP 875525 A oder EP 885945 A beschrieben. Die polymerisierbare Mischung (P) besitzt dabei die Vorteile, daß sie wegen der höheren optischen Anisotropie schon von vornherein eine höhere  
20 Breite der Reflexionsbande besitzt und daß sie wegen der nicht polymerisierbaren Komponenten eine geringere Dichte des polymeren Netzwerks ausbildet, was eine zusätzliche Verbreiterung der Bande nach den obigen Verfahren noch unterstützt. In EP 606939 A ist beschrieben, wie ein solcher  
25 cholesterischer Film in Kombination mit einer depolarisierenden Streufolie zur Lichtverstärkung in einem LCD eingesetzt werden kann. Um die Form der cholesterischen Bande an die technischen Anforderungen in einem LCD oder anderen optischen Geräten anzupassen, kann es zweckmäßig sein, mehrere LC-Polymerfilme,  
30 von denen einzelne eine verbreiterte Reflexionsbande besitzen können, zu kombinieren.

Cholesterische Flüssigkristalle sind im nicht polymerisierten Zustand thermochrom, d.h. bei einer Temperaturänderung im

Bereich der cholesterischen Phase ändert sich die Ganghöhe der helikalen Molekülstruktur und damit die Reflexionswellenlänge. In US 4,637,896 und R. Maurer et al., „Cholesteric Reflectors with a Color Pattern“, SID International Symposium Digest of Technical Papers, Vol. 25, San Jose, June 14-16, 1994, S. 399-402, ist beschrieben, wie dieser Effekt ausgenutzt werden kann, eine flächige, farbliche Strukturierung eines LC-Polymerfilms zu erreichen, indem einzelne Bereiche des Films bei unterschiedlichen Temperaturen sukzessiv durch eine Maske mit aktinischem Licht bestrahlt werden. Wenn der Temperaturbereich der flüssigkristallinen Phase weit genug ist, können auf diese Weise Farb- und Polarisationsfilter mit roten, grünen und blauen Pixeln hergestellt werden, die z.B. als LCD-Farbfilter verwendet werden können. Die Polymerfilme (F) mit hoher optischer Anisotropie sind für diese Anwendung besonders gut geeignet, da sich damit Reflexionsbanden bis zu 100 nm Breite realisieren lassen. Dieser Bereich der Bandbreite ist für maximale Helligkeit und Farbsättigung der einzelnen Farbpixel in einem LCD bevorzugt. In Kombination mit einem Zirkularpolarisator für weißes Licht umgekehrter Helizität kann ein solcher strukturierter Farbfilter außerdem zur weiteren Steigerung der Helligkeit eines LCDs oder anderer optischer Geräte, die mit polarisiertem Licht arbeiten, dienen. Bei einigen der zuvor beschriebenen Anwendungen der Polymerfilme (F) ist es auch möglich, statt eines zusammenhängenden Films eine Schicht mit LC-Plättchen zu verwenden. Die speziellen optischen Effekte können auf diese Weise mit wesentlich geringeren Aufwand appliziert werden, da der Anwender konventionelle Druck- und Beschichtungstechnologien verwenden kann, statt die aufwendigere Herstellung der Polymerfilme (F), die einen Orientierungs- und Vernetzungsvorgang erfordert, selbst durchzuführen.

Dazu können die LC-Plättchen aus Polymerfilm (F) wie beispielsweise in EP 601483 A oder EP 685749 A beschrieben, in ein geeignetes Bindemittelsystem eingearbeitet werden. Die geforderten Eigenschaften der Bindemittelsysteme, insbesondere die optischen Eigenschaften, hängen von der beabsichtigten Anwendung der LC-Plättchen ab. Bei Anwendungen, die die polarisations- und wellenlängenselektive Reflexion von LC-Plättchen, die chirale Zusatzstoffe enthalten, ausnutzen, werden bevorzugt Bindemittel eingesetzt, die mindestens im Bereich der Reflexionswellenlänge optisch transparent sind. Für Anwendungen, die die optische Anisotropie im Bereich des sichtbaren Lichts nutzen, sind Bindemittel bevorzugt, die im gesamten sichtbaren Bereich farblos und transparent sind. Für optische Elemente werden bevorzugt Bindemittelsysteme verwendet, deren mittlerer Brechungsindex nach dem Aushärten dem mittleren Brechungsindex der LC-Plättchen ähnlich ist. Zur Herstellung von dauerhaften Schichten, die LC-Plättchen enthalten, sind bevorzugt härtbare Bindemittelsysteme geeignet. Für spezielle Anwendungen können aber auch nicht härtbare Bindemittel, wie beispielsweise Öle und Pasten verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Bindemittelsysteme, die die physikalischen Eigenschaften der LC-Plättchen nicht oder nur in definierter Weise verändern. Geeignete Bindemittelsysteme sind beispielsweise polymerisierbare Harze (UP-Harze, Siliconharze, Epoxidharze), Dispersionen, lösungsmittelhaltige Lacke oder Wasserlacke oder alle transparenten Kunststoffe, beispielsweise Polyvinylchlorid, Polymethylmethacrylat, Polycarbonat. Neben diesen isotropen Bindemitteln können auch flüssigkristalline Systeme als Bindemittel verwendet werden, beispielsweise flüssigkristalline Polymere oder polymerisierbare flüssigkristalline Harze, sowie polymerisierbare LC-Silicone. Zur Herstellung einer Schicht oder einer Folie mit speziellen optische Eigenschaften werden die LC-Plättchen aus Polymerfilm

(F) in ein flüssiges Bindemittel eingerührt. Die Orientierung der Plättchen parallel zur Oberfläche der Schicht geschieht wie bei der Lackierung mit flüssigkristallinen Farbpigmenten (siehe z.B. EP 601483 A) beim Auftragen einer dünnen Schicht des Pigment - Bindemittelgemischs auf ein Substrat oder bei der Extrusion des Gemischs. Abhängig von den Anforderungen der jeweiligen Anwendung und den Eigenschaften des Bindemittels kann der Film nach dem Aushärten vom Substrat abgelöst werden. Die Anwendungen der LC-Plättchen aus Polymerfilm (F) können ebenso wie bei den Polymerfilmen (F) eine Phasenverzögerung oder die polarisations- und wellenlängenselektive Reflexion elektromagnetischer Wellen vom ultravioletten bis zum infraroten Bereich sein. Ein Beispiel für die Verwendung der LC-Plättchen ist die Herstellung optisch abbildender, wellenlängen - und polarisationsselektiver Elemente auf gekrümmten Substraten (EP 685749 A). Für dekorative Zwecke sind die LC-Plättchen aus Polymerfilm (F) besonders geeignet, wenn die Konzentration der Chiralika so gewählt ist, daß die Reflexionswellenlänge der cholesterischen Bande im sichtbaren Wellenlängenbereich liegt. Bei Anwendungen im Wertdruck und Markenschutz sind der blickwinkelabhängige Farbeindruck und die Polarisation des reflektierten Lichts zusätzliche Sicherheitsmerkmale. Bei gleichzeitiger Verwendung von LC-Plättchen mit links- und rechtshelikaler Struktur können dreidimensionale Drucke hergestellt werden (US 5,599,412). Für die Herstellung von Sicherheitsmarkierungen zum Schutz vor Fälschungen von beispielsweise Banknoten, Wertdrucken, Dokumenten oder im Markenschutz können die LC-Plättchen aus Polymerfilm (F) besonders vorteilhaft eingesetzt werden, da sie meist mit relativ geringem Aufwand in die bei diesen Anwendungen bereits existierenden Druck- oder anderen Beschichtungsprozessen inkorporiert werden können. IR-reflektierenden LC-Plättchen, die man bei geringer

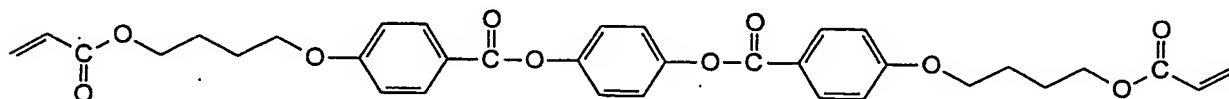
- Konzentration an Chiralika erhält, sind für solche Anwendungen im Bereich des sichtbaren Lichts bevorzugt transparent und farblos. Die Wellenlänge der unteren Bandkante der Reflexionsbande liegt dabei bevorzugt über 750 nm. Solche LC-Plättchen sind geeignet für das menschliche Auge unsichtbare Markierungen herzustellen, die wegen ihrer guten Reflexion im IR-Bereich von Geräten mit IR-Detektoren registriert werden können. Neben der Reflexionswellenlänge kann dabei auch die Zirkularpolarisation der reflektierten Strahlung als
- zusätzliches Sicherheitsmerkmal detektiert werden. Die CLC-Plättchen aus Polymerfilm (F) werden für diese Anwendung bevorzugt in einem IR-transparenten Bindemittel auf ein zu markierendes Substrat aufgebracht.
- Die Polymere (F) sind geeignet zur Verwendung für diverse optische Anwendungen, wie wellenlängenselektive optische Elemente für elektromagnetische Strahlung, optische Elemente mit Phasenverzögerung für elektromagnetische Strahlung und polarisationsselektive optische Elemente für elektromagnetische Strahlung, die auch in Flüssigkristallanzeigevorrichtungen eingesetzt werden können.
- Wellenlängenselektive optische Elemente für elektromagnetische Strahlung vom nahen ultraviolett bis zum infraroten Bereich können hergestellt werden unter Verwendung optisch anisotroper Polymerfilme (F) oder Plättchen daraus, wobei die polymerisierbaren Mischungen (P) mindestens eine chirale Komponente oder mindestens einen Farbstoff enthält. Optische Elemente mit Phasenverzögerung für elektromagnetische Strahlung und polarisationsselektive optische Elemente für elektromagnetische Strahlung können hergestellt werden unter Verwendung optisch anisotroper Polymerfilme (F) oder Plättchen daraus.

Es können Flüssigkristallanzeigevorrichtungen hergestellt werden, die optisch anisotrope Polymerfilme (F) oder Plättchen daraus oder mindestens ein optisches Element, das unter Verwendung optisch anisotroper Polymere (F) hergestellt wurde, 5 enthalten. Insbesondere sind dies Flüssigkristallvorrichtungen mit einem zwischen zwei Elektroden angeordneten flüssigkristallinen Material, gegebenenfalls weiteren optischen Komponenten wie Lichtquelle, Spiegel, Polarisatoren, Retarder, Farbfilter und mindestens einem Film zur Erzeugung einer 10 optischen Verzögerung oder mindestens einem Film zur Erzeugung oder Erhöhung der Ausbeute von polarisiertem Licht oder mindestens einem Film zur Selektion von farbigem Licht, wobei diese Verzögerungsfilme oder Polarisationsfilme oder Farbfilter hergestellt werden unter Verwendung optisch anisotroper 15 Polymere (F).

**Beispiele:**

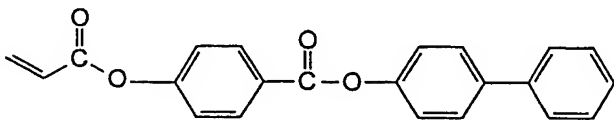
In diesen Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht 20 bezogen. Die in den Beispielen verwendeten Mischungskomponenten und ihre Synthesen sind nach dem Stand der Technik bekannt. Im Einzelnen wurden hergestellt und verwendet:

M.1: Eine Verbindung mit zwei polymerisierbaren Gruppen 25 Hydrochinon-bis-(4-(4-acryloylbutoxy)-benzoat) (EP 261712 A) wurde hergestellt nach dem Verfahren aus EP 1059282 A. Der Temperaturbereich der nematischen Phase liegt zwischen 93°C und 162°C.

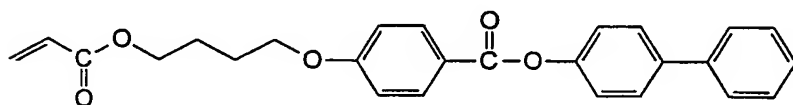


30 M.2: Flüssigkristalline Verbindungen mit einer polymerisierbaren Gruppe wurden hergestellt wie in M. Portugall et al., Macromol. Chem. 183 (1982) 2311 beschrieben.

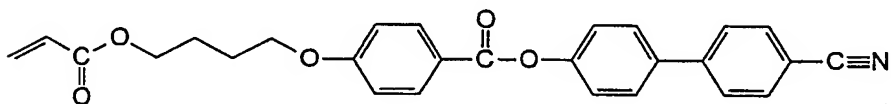
M.2.1: 4-Acryloylbenzoesäure-4'-biphenylester mit einer nematischen Phase zwischen 133°C und 171°C (unterkühlbar bis 104°C)



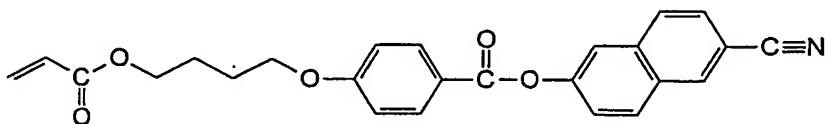
- 5 M.2.2: 4-(4'-Acryloylbutoxy)-benzoesäure-4''-biphenylester nach US 4,293,435 Beispiel 1.2.4 mit einer unterkühlbaren nematischen Phase zwischen 66°C und 93°C (unterkühlbar bis 104°C)



- 10 M.2.3: 4-(4'-Acryloylbutoxy)-benzoesäure-(4''-cyanobiphenyl)-ester mit einer nematischen Phase zwischen 122°C und 219°C (unterkühlbar bis 90°C)

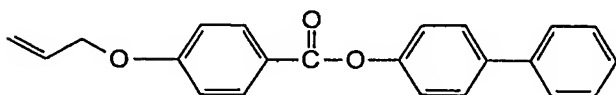


- 15 M.2.4: 4-(Acryloyloxybutoxy)benzoesäure-(6-cyanonaphth-2-yl)-ester mit einer nematischen Phase zwischen 111°C und 130°C (unterkühlbar bis 25°C)

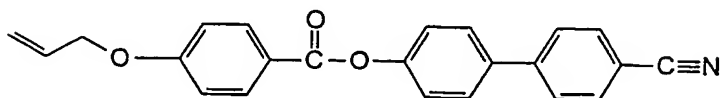


- 20 M.3: Mesogene Verbindungen, die keine Gruppen enthalten, die mit den Verbindungen aus M.1 und M.2 polymerisieren, wurden nach dem in EP 60335 A beschriebenen Verfahren hergestellt.

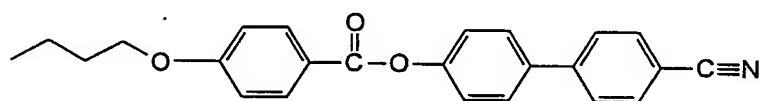
M.3.1: 4-Allyloxybenzoesäure-4'-biphenylester mit einer nematischen Phase zwischen 139°C und 142°C (unterkühlbar bis 129°C)



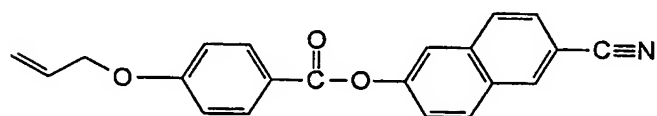
M.3.2: 4-Allyloxybenzoesäure-(4'-cyanobiphenyl)ester nach EP 446912 A mit einer nematischen Phase von 105°C bis über 260°C (unterkühlbar bis 80°C)



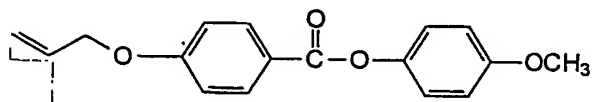
5 M.3.3: 4-Butoxybenzoesäure-(4'-cyanobiphenyl)ester mit einer nematischen Phase von 121°C bis über 270°C (unterkühlbar bis 101°C)



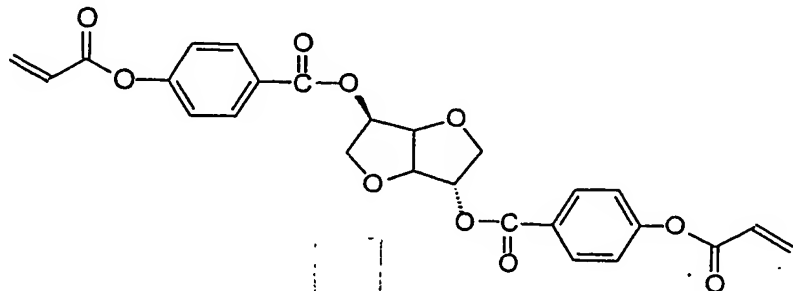
10 M.3.4: 4-Allyloxybenzoesäure-(6-cyanonaphth-2-yl)-ester mit einer nematischen Phase zwischen 145°C und 188°C (unterkühlbar bis 132°C)



15 M.3.5: 4-Allyloxybenzoesäure-4'-methoxyphenylester mit einem Schmelzpunkt bei 88°C (unterkühlbare nematische Phase vom Schmelzpunkt bis 82°C)



20 M.4: Polymerisierbares Chiralikum 2,5-bis-[4-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]benzoate]-1,4:3,6-dianhydro-D-Glucitol nach EP 1046692 A1





**Beispiel 1:**

Im Rahmen der Untersuchungen zu Beispiel 1 wurden u.a. zeitaufgelösten Messungen durchgeführt, bei denen die Abnahme der optischen Anisotropie während der Polymerisation direkt  
5 verfolgt werden konnte.

a) 1,45 g (30 %) der Verbindung Hydrochinon-bis-(4-acryloylbutoxy)-benzoat (M.1), 0,97 g (20 %) der Verbindung 4-Acryloylbenzoesäure-4'-biphenylester (M.2.1), 2,37 g (49 %) der  
10 Verbindung 4-Allyloxybenzoesäure-4'-biphenylester (M.3.1), 50 mg (1 %) Photoinitiator 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropanon-1 (erhältlich als Irgacure® 907 bei der Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertsheim) und 10 mg (0,2 %) Stabilisator 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) wurden als  
15 Schmelze bei 120°C verrührt, bis eine homogene Mischung vorlag (Mischung 1a). Zwei Glasplatten wurden mit je einer Orientierungsschicht aus Polyvinylalkohol versehen, die mit einem Samttuch unidirektionell gerieben wurde. 5 mg der nematischen LC-Mischung 1a wurde bei 120°C auf die  
20 Orientierungsschicht einer der Glasplatten aufgetragen und mit der zweiten Platte so abgedeckt, daß die Reibrichtungen entgegengesetzt und parallel lagen. Durch gleichmäßigen Druck auf die Platten unter Verwendung von Abstandshaltern aus Glas wurde die Mischung verteilt, bis ein ca. 10 µm dicker Film  
25 zwischen den Orientierungsschichten verblieb. Der Film wurde einige Minuten bei 120°C getempert bis er vollständig klar wurde.

Die optische Anisotropie dieses Films wurde mit Hilfe der Sénarmont-Methode bei der Lichtwellenlänge 633 nm bestimmt. Die  
30 Meßapparatur besteht aus einem He-Ne-Laser und in Strahlrichtung einem Glan-Thompson-Prisma als Polarisator, der Probe, die in einem Mikroskop-Heiztisch auf einer Temperatur von 120°C gehalten wird, einem  $\lambda/4$ -Plättchen, einem weiteren um

die Strahlachse drehbaren Glan-Thompson-Prisma als Analysator und einer Fotodiode. Um die höchstmögliche Sensitivität zu erreichen, ist der Winkel des Analysators relativ zur Probe so eingestellt, daß die Transmission des Laserstrahls durch die Anordnung minimal wird. Der Laserstrahl wird durch eine rotierende Lochblende getaktet. Die Transmission wird über den Strom der Fotodiode, die an einen Lock-In-Verstärkerer angeschlossen ist, elektronisch aufgezeichnet. Auf diese Weise können Änderungen in der optischen Anisotropie zeitlich verfolgt werden.

Als optische Verzögerung des unvernetzten Films wurde 2200 nm gemessen, was bei einer nachträglich bestimmten Filmdicke von 10,6  $\mu\text{m}$  einer optischen Anisotropie von  $\Delta n = 0,208$  entspricht. Die Probe wurde dann bei laufender Messung mit UV-A-Licht (ca. 20  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) bestrahlt. Innerhalb weniger Sekunden nahm der Diodenstrom von 2,1 nA auf 2,5 nA geringfügig zu und blieb danach konstant. Die entsprechende  $\Delta n$  - Änderung ist kleiner als 1% und damit kleiner als der Meßfehler für den Absolutwert der optischen Anisotropie, der bei etwa 3% liegt. Die genaue Dicke des vernetzten Films am Meßfleck wurde anschließend anhand der Interferenzen an dünnen Schichten in einem UV-VIS - Spektrometer (Lamda 19 von Perkin-Elmer) bestimmt. Die optischen Anisotropie  $\Delta n$  einer zweiten, vollständig vernetzten Probe der LC Polymermischung 1a wurde zusätzlich mit einem Prismenkoppler (Metricon Model 2010), der ebenfalls einen He-Ne-Laser mit Wellenlänge 633 nm enthält, direkt gemessen. Dazu wurde nach der UV-Bestrahlung eine der Glasplatten von der LC-Schicht abgelöst. Der Meßwert  $\Delta n = 0,212$  stimmt im Rahmen der Meßfehler mit dem Wert aus der Sénarmont-Methode überein.

b) nicht erfindungsgemäß

3 g (60 %) Hydrochinon-bis-(4-acryloylbutoxy)-benzoat (M.1),  
2 g (40 %) 4-Acryloylbenzoesäure-4'-biphenylester (M.2.1),

50 mg (1 %) Photoinitiator Irgacure® 907 und 10 mg (0,2 %) Stabilisator BHT wurden als Schmelze bei 120°C verrührt, bis eine homogene Mischung vorlag (Mischung 1b). Zwei Glasplatten wurden mit je einer Orientierungsschicht aus Polyvinylalkohol versehen, die mit einem Samttuch unidirektionell gerieben wurde. 5 mg der nematischen LC-Mischung 1b wurde bei 120°C auf die Orientierungsschicht einer der Glasplatten aufgetragen und mit der zweiten Platte so abgedeckt, daß die Reibrichtungen entgegengesetzt und parallel lagen. Durch gleichmäßigen Druck auf die Platten wurde die Mischung verteilt, bis ein ca. 10 µm dicker Film zwischen den Orientierungsschichten verblieb. Der Film wurde einige Minuten bei 120°C getempert bis er vollständig klar wurde.

Die optische Verzögerung wurde wie in Beispiel a) mit Hilfe der Sénarmont-Methode bestimmt. Für den unvernetzten Film wurde 2130 nm gemessen, was bei einer nachträglich bestimmten Filmdicke von 10,9 µm einer optischen Anisotropie von  $\Delta n = 0,195$  entspricht. Die Probe wurde dann wie in Beispiel a) bei laufender Messung mit UV-A-Licht bestrahlt (Startpunkt in Figur 1 bei etwa 3 sec.). Innerhalb weniger Sekunden stieg der Diodenstrom stark an und blieb danach konstant. Die optische Verzögerung der Probe betrug am Ende 1620 nm mit  $\Delta n = 0,149$ . Dieser Meßwert wurde nachträglich mit einer direkten Messung des  $\Delta n$  im Prismenkoppler verifiziert. Die Dicke des vernetzten Films am Meßfleck wurde anhand der Interferenzen an dünnen Schichten im UV-VIS - Spektrometer bestimmt. In Figur 1 ist die aus dem Diodenstrom abgeleitete optischen Anisotropie  $\Delta n$  als Funktion der Zeit aufgetragen und mit der entsprechenden Kurve für das Beispiel 1a) verglichen. Während die Kurve für 1a) nahezu konstant bleibt, beobachtet man bei 1b) eine Abnahme des  $\Delta n$  um 24%.

c) nicht erfindungsgemäß

1,45 g (30 %) der Verbindung Hydrochinon-bis-(4-acryloylbutoxy)-benzoat (M.1), 0,97 g (20 %) der Verbindung 4-Acryloylbenzoesäure-4'-biphenylester (M.2.1), 2,37 g (49 %) der Verbindung 4-Allyloxybenzoesäure-4'-methoxyphenylester (M.3.5),  
5 50 mg (1 %) Photoinitiator Irgacure® 907 und 10 mg (0,2 %) Stabilisator BHT wurden als Schmelze bei 120°C verrührt, bis eine homogene Mischung vorlag (Mischung 1d). Zwei Glasplatten wurden mit je einer Orientierungsschicht aus Polyvinylalkohol versehen, die mit einem Samttuch unidirektionell gerieben wurde. Aus 5 mg der nematischen LC-Mischung 1c wurde wie in  
10 Beispiel a) ein orientierter Film zwischen zwei Glasplatten mit Orientierungsschichten aus geriebenem Polyvinylalkohol hergestellt. Der Film wurde einige Minuten bei 90°C getempert bis er vollständig klar wurde. Die optische Verzögerung wurde mit Hilfe der Sénarmont-Methode bestimmt. Für den unvernetzten  
15 Film wurde 1890 nm gemessen, was bei einer nachträglich bestimmten Filmdicke von 10,9 µm einer optischen Anisotropie von  $\Delta n = 0,173$  entspricht. Die Probe wurde dann wie in Beispiel a) bei laufender Messung mit UV-A-Licht bestrahlt. Innerhalb  
20 weniger Sekunden stieg der Diodenstrom stark an und blieb danach konstant. Die optische Verzögerung der Probe betrug am Ende 1780 nm mit  $\Delta n = 0,163$ . Dieser Meßwert für  $\Delta n$  wurde zusätzlich im Prismenkoppler verifiziert.

25 d) 2,1 g (42 %) Hydrochinon-bis-(4-acryloylbutoxy)-benzoat (M.1), 1,4 g (28 %) 4-Acryloylbenzoesäure-4'-biphenylester (M.2.1), 1,5 g (30 %) 4-Allyloxybenzoesäure-4'-biphenylester (M.3.1), 50 mg Photoinitiator Irgacure® 907 und 10 mg Stabilisator BHT wurden als Schmelze bei 120°C verrührt, bis  
30 eine homogene Mischung vorlag (Mischung 1c). Es wurde wie in Beispiel 1a) eine Probe davon zwischen Glasplatten orientiert und vernetzt. Nach Entfernen einer der Glasplatten wurde die optische Anisotropie  $\Delta n$  bei 633 nm mit einem Prismenkoppler

(Metriton Model 2010) direkt gemessen. Das Ergebnis  $\Delta n = 0,183$  lag 23% über dem Wert der vernetzten LC-Polymermischung 1b).

d) Die mechanischen Eigenschaften der hergestellten LC-Polymerfilme wurden mit Hilfe eines Nanoindentergeräts getestet

(NanoTest 600 von Micro Materials). Dazu wurde eine Reihe von Mischungen aus  $(1-x) \cdot 60$  % Hydrochinon-bis-(4-acryloylbutoxy)-benzoat (M.1),  $(1-x) \cdot 40$  % 4-Acryloylbenzoesäure-4'-

biphenylester (M.2.1),  $(x \cdot 100$  %) 4-Allyloxybenzoesäure-4'-biphenylester (M.3.1) und jeweils 1 % Photoinitiator Irgacure®

907 und 0,2 % Stabilisator BHT hergestellt. Die Mischungen wurden als Schmelze bei 120°C homogen verrührt und kleine Proben davon wurde wie in Beispiel 1a) zwischen Glasplatten orientiert und durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe vernetzt. Anschließend wurde eine der Glasplatten abgelöst.

Die Härte der offenen Polymerfilme wurde mit einer Berkovitch-Diamantspitze gemessen, die bei den Messungen etwa 1 µm in die ca. 11 µm dicken Filme hineingedrückt wurde. In Tabelle 1 ist die Härte H bei Raumtemperatur als Funktion des Gewichtsanteils x der nicht polymerisierbaren Komponente 4-Allyloxybenzoesäure-4'-biphenylester dargestellt. Bis zu einem Anteil von ca. 30 % 4-Allyloxybenzoesäure-4'-biphenylester bleibt die Härte nahezu konstant. Darüber nehmen die Härte und die mechanische Stabilität der Polymerfilme stark ab, was auf eine

Strukturänderung hindeutet. Im Polarisationsmikroskop wird beobachtet, daß die Materialzusammensetzung der Filme über 50 % 4-Allyloxybenzoesäure-4'-biphenylester bei Raumtemperatur inhomogen wird, da Anteile von nichtpolymerisierten Komponenten auszukristallisieren beginnen. Für die Polymerfilme (F) ist bei dieser speziellen LC-Mischung daher ein Anteil von 30% bis maximal 40% 4-Allyloxybenzoesäure-4'-biphenylester bevorzugt.

Tabelle 1: Härte H der Polymerfilme aus Beispiel 1d) bei Raumtemperatur als Funktion des Gewichtsanteils x von 4-Allyloxybenzoesäure-4'-biphenylester.

x	Härte
0 %	0,22
30 %	0,19
45 %	0,12
49 %	0,10
60 %	0,10

### 5 Beispiel 2

2,1 g (42 %) Hydrochinon-bis-(4-acryloylbutoxy)-benzoat (M.1),  
 1,4 g (28 %) 4-Acryloylbenzoesäure-4'-biphenylester (M.2.1),  
 1,5 g (30 %) 4-Butoxybenzoesäure-(4'-cyanobiphenyl)ester  
 (M.3.3), 50 mg Photoinitiator Irgacure® 819 (Ciba  
 10 Spezialitätenchemie GmbH, Lampertsheim) und 10 mg Stabilisator  
 BHT wurden als Schmelze bei 120°C verrührt, bis eine homogene  
 Mischung vorlag (Mischung 2). 5 mg dieser nematischen LC-  
 Mischung wurde wie in Beispiel 1a) zwischen zwei mit  
 Orientierungsschichten versehenen Glasplatten aufgetragen und  
 15 verteilt, bis ein ca. 10 µm dicker Film verblieb. Der Film  
 wurde einige Minuten bei 120°C getempert bis er vollständig  
 klar wurde und dann mit UV-A-Licht (ca. 100 mW/cm<sup>2</sup>) vernetzt.  
 Nach Entfernen einer der Glasplatten wurde die optischen  
 Anisotropie  $\Delta n$  bei 633 nm mit einem Prismenkoppler (Metricon  
 20 Model 2010) direkt gemessen. Das Ergebnis  $\Delta n = 0,196$  lag 32%  
 über dem Wert der vernetzten LC-Polymermischung 1b).

### Beispiel 3

1,5 g (30 %) Hydrochinon-bis-(4-acryloylbutoxy)-benzoat (M.1),  
 25 1,75 g (35 %) 4-(4'-Acryloylbutoxy)-benzoesäure-4'-  
 biphenylester (M.2.2), 1,75 g (35 %) 4-Allyloxybenzoesäure-4'-  
 biphenylester (M.3.1), 50 mg Photoinitiator Irgacure® 907 und

10 mg Stabilisator BHT wurden als Schmelze bei 120°C verrührt, bis eine homogene Mischung vorlag (Mischung 3). 5 mg dieser nematischen LC-Mischung wurde wie in Beispiel 1a) zwischen zwei mit Orientierungsschichten versehenen Glasplatten aufgetragen und verteilt, bis ein ca. 10 µm dicker Film verblieb. Der Film wurde einige Minuten bei 90°C getempert bis er vollständig klar wurde. Die optische Verzögerung bei 633 nm wurde wie zuvor beschrieben mit Hilfe der Sénarmont-Methode bestimmt. Für den unvernetzten Film wurde 2190 nm gemessen, was bei einer nachträglich im UV-VIS-Spektrometer bestimmten Filmdicke von 10,9 µm einer optischen Anisotropie von  $\Delta n = 0,201$  entspricht. Während der Bestrahlung mit UV-A-Licht nahm die optische Anisotropie geringfügig ab auf einen Endwert von  $\Delta n = 0,193$ .

#### Beispiel 4

a) 685 mg (30 %) Hydrochinon-bis-(4-acryloylbutoxy)-benzoat (M.1), 804 mg (35 %) 4-(4'-Acryloylbutoxy)-benzoesäure-4"-biphenylester (M.2.2), 806 mg (35 %) 4-Allyloxybenzoesäure-4'-biphenylester (M.3.1), 23 mg Photoinitiator Irgacure® 819 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertsheim) und 6 mg Stabilisator BHT wurden als Schmelze bei 140°C verrührt, bis eine homogene Mischung vorlag (Mischung 4a). 5 mg dieser nematischen LC-Mischung wurde wie in Beispiel 1a) zwischen zwei mit Orientierungsschichten versehenen Glasplatten aufgetragen und verteilt, bis ein ca. 10 µm dicker Film verblieb. Der Film wurde einige Minuten bei 90°C getempert bis er vollständig klar wurde und dann mit UV-A-Licht (ca. 100 mW/cm<sup>2</sup>) vernetzt. Nach Ablösen einer der Glasplatten wurde die optische Anisotropie des LC-Polymerfilms mit einem Prismenkoppler (Metricon Model 2010) gemessen mit dem Ergebnis  $\Delta n = 0,211$  bei 633 nm.

b) (nicht erfindungsgemäß) Zum Vergleich wurde auf die gleiche Weise ein Polymerfilm aus 1,056 g (50 %) Hydrochinon-bis-(4-acryloylbutoxy)-benzoat (M.1), 1,058 g (50 %) 4-(4'-

Acryloylbutoxy)-benzoesäure-4''-biphenylester (M.2.2), 22 mg Photoinitiator Irgacure® 819 und 4 mg Stabilisator BHT präpariert. Die bei 633 nm mit dem Prismenkoppler gemessene optische Anisotropie der bei 90°C orientierten und vernetzten Probe betrug  $\Delta n = 0,171$ .

#### Beispiel 5

a) 740 mg (30 %) Hydrochinon-bis-(4-acryloylbutoxy)-benzoat (M.1), 868 mg (35 %) 4-(4'-Acryloylbutoxy)-benzoesäure-(4''-cyanobiphenyl)-ester (M.2.3), 865 mg (35 %) 4-Allyloxybenzoesäure-(4'-cyanobiphenyl)ester (M.3.2), 25 mg Photoinitiator Irgacure® 819 und 4 mg Stabilisator BHT wurden als Schmelze bei 150°C verrührt, bis eine homogene Mischung vorlag (Mischung 5a). 5 mg dieser nematischen LC-Mischung wurde wie in Beispiel 1a) zwischen zwei mit Orientierungsschichten versehenen Glasplatten aufgetragen und verteilt, bis ein ca. 10 µm dicker Film verblieb. Der Film wurde einige Minuten bei 150°C getempert bis er vollständig klar wurde und dann mit UV-A-Licht (ca. 100 mW/cm<sup>2</sup>) vernetzt. Nach Ablösen einer der Glasplatten wurde die optische Anisotropie des LC-Polymerfilms mit einem Prismenkoppler (Metricon Model 2010) gemessen mit dem Ergebnis  $\Delta n = 0,248$  bei 633 nm.

b) (nicht erfindungsgemäß) Zum Vergleich wurde auf die gleiche Weise ein Polymerfilm aus 740 mg (74 %) Hydrochinon-bis-(4-acryloylbutoxy)-benzoat (M.1), 248 mg (25 %) 4-(4'-Acryloylbutoxy)-benzoesäure-(4''-cyanobiphenyl)-ester (M.2.3), 10 mg Photoinitiator Irgacure® 819 und 3 mg Stabilisator BHT präpariert. Die bei 633 nm mit dem Prismenkoppler gemessene optische Anisotropie der bei 145°C orientierten und vernetzten Probe betrug  $\Delta n = 0,177$ .

#### Beispiel 6



a) 660 mg (30 %) Hydrochinon-bis-(4-acryloylbutoxy)-benzoat (M.1), 770 mg (35 %) 4-(Acryloyloxybutoxy)benzoesäure-(6-cyanonaphth-2-yl)-ester (M.2.4), 771 mg (35 %) 4-Allyloxybenzoesäure-(6-cyanonaphth-2-yl)-ester (M.3.4), 23 mg  
5 Photoinitiator Irgacure® 819 und 5 mg Stabilisator BHT wurden als Schmelze bei 140°C verrührt, bis eine homogene Mischung vorlag (Mischung 6a). 5 mg dieser nematischen LC-Mischung wurde wie in Beispiel 1a) zwischen zwei mit Orientierungsschichten versehenen Glasplatten aufgetragen und verteilt, bis ein ca.  
10 10 µm dicker Film verblieb. Der Film wurde einige Minuten bei 130°C getempert bis er vollständig klar wurde und dann mit UV-A-Licht (ca. 100 mW/cm<sup>2</sup>) vernetzt. Nach Ablösen einer der Glasplatten wurde die optische Anisotropie des LC-Polymerfilms mit einem Prismenkoppler (Metricon Model 2010) gemessen mit dem  
15 Ergebnis  $\Delta n = 0,225$  bei 633 nm.

b) (nicht erfindungsgemäß) Zum Vergleich wurde auf die gleiche Weise ein Polymerfilm aus 1,01 g (50 %) Hydrochinon-bis-(4-acryloylbutoxy)-benzoat (M.1), 1,02 g (50 %) 4-(Acryloyloxybutoxy)benzoesäure-(6-cyanonaphth-2-yl)-ester (M.2.4), 21 mg  
20 Photoinitiator Irgacure® 819 und 5 mg Stabilisator BHT präpariert. Die bei 633 nm mit dem Prismenkoppler gemessene optische Anisotropie der bei 110°C orientierten und vernetzten Probe betrug  $\Delta n = 0,178$ .

#### 25 Beispiel 7

626 mg (31 %) Hydrochinon-bis-(4-acryloylbutoxy)-benzoat (M.1), 606 mg (30 %) 4-(4'-Acryloylbutoxy)-benzoesäure-4"-biphenylester (M.2.2), 607 mg (30 %) 4-Butoxybenzoesäure-(4'-cyanobiphenyl)ester (M.3.3), 162 mg (8 %) 2,5-bis-[4-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]benzoate]-1,4:3,6-dianhydro-D-Glucitol, 21 mg  
30 Photoinitiator Irgacure® 819 und 4 mg Stabilisator BHT wurden als Schmelze bei 100°C verrührt, bis eine homogene Mischung vorlag (Mischung 7a). 5 mg dieser cholesterischen LC-Mischung

wurde wie in Beispiel 1a) zwischen zwei mit Orientierungsschichten versehenen Glasplatten aufgetragen und verteilt, bis ein ca. 10 µm dicker Film verblieb. Der Film wurde einige Minuten bei 100°C getempert bis er vollständig klar wurde und dann mit UV-A-Licht (ca. 100 mW/cm<sup>2</sup>) vernetzt. Bei senkrechter Betrachtung bei Tageslicht hatte der Film eine blaue Farbe. Nach Ablösen einer der Glasplatten wurde die optische Anisotropie des LC-Polymerfilms mit dem Prismenkoppler gemessen. Die Auswertung dieser Messung nach W.U. Müller and H. Stegemeyer, Berichte der Bunsen-Gesellschaft 77/1, Seite 20 (1973) ergab für die Anisotropie einer einzelnen nematischen Schicht in der cholesterischen Struktur  $\Delta n = 0,191$  bei 633 nm.

#### Beispiel 8

a) 1,72 g (31,5 %) Hydrochinon-bis-(4-acryloylbutoxy)-benzoat (M.1), 2,45 g (45 %) 4-(4'-Acryloylbutoxy)-benzoesäure-4"-biphenylester (M.2.2), 0,74 g (13,5 %) 4-Allyloxybenzoesäure-4'-biphenylester (M.3.1), 420 mg (7,8 %) 2,5-bis-[4-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]benzoate]-1,4:3,6-dianhydro-D-Glucitol, 110 mg Photoinitiator Irgacure® 819, 12 mg Stabilisator BHT und 5 mg Siliconöl AF98/300 (erhältlich bei der Wacker Chemie GmbH, München) wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus 14,7 g Tetrahydrofuran (THF) und 1,6 g Toluol gelöst (Mischung 8a). Diese Lösung wurde durch Spincoating auf eine Polyethylenterephthalatfolie (PET) aufgetragen und getrocknet, so daß ein ca. 5 µm dicker Film verblieb. Der Film wurde 10 Minuten bei 90°C getempert bis er vollständig klar wurde und dann mit UV-A-Licht (ca. 100 mW/cm<sup>2</sup>) vernetzt. Bei senkrechter Betrachtung bei Tageslicht hatte der Film eine blaue Farbe. Die Messung der Transmission in einem UV-VIS - Spektrometer (Lamda 19 von Perkin-Elmer) ergab eine nahezu kastenförmige Bande bei 475 nm mit einer Halbwertsbreite von 50 nm. Die Messung der optischen Anisotropie des LC-Polymerfilms mit dem

Prismenkoppler und Auswertung wie in Beispiel 7 ergab für die Anisotropie einer einzelnen nematischen Schicht in der cholesterischen Struktur  $\Delta n = 0,161$  bei 633 nm.

b) wie in Beispiel a) wurde ein Polymerfilm aus einer Lösung  
5 von 1,74 g (31,8 %) Hydrochinon-bis-(4-acryloylbutoxy)-benzoat (M.1), 2,51 g (45,5 %) 4-(4'-Acryloylbutoxy)-benzoesäure-4"-biphenylester (M.2.2), 0,745 g (13,6 %) 4-Allyloxybenzoesäure-4'-biphenylester (M.3.1), 375 mg (6,8 %) 2,5-bis-[4-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]benzoate]-1,4:3,6-dianhydro-D-Glucitol, 112 mg  
10 Photoinitiator Irgacure® 819, 11 mg Stabilisator BHT und 5 mg Siliconöl AF98/300 in einem Lösungsmittelgemisch aus 14,7 g Tetrahydrofuran (THF) und 1,6 g Toluol hergestellt (Mischung 8b). Bei senkrechter Betrachtung reflektierte der Film grünes Licht bei 543 nm mit einer Halbwertsbreite von 60 nm. Die  
15 Messung der optischen Anisotropie einer einzelnen nematischen Schicht in der cholesterischen Struktur ergab  $\Delta n = 0,163$  bei 633 nm.

c) wie in Beispiel a) wurde ein Polymerfilm aus einer Lösung  
20 von 1,71 g (32,1 %) Hydrochinon-bis-(4-acryloylbutoxy)-benzoat (M.1), 2,44 g (45,9 %) 4-(4'-Acryloylbutoxy)-benzoesäure-4"-biphenylester (M.2.2), 0,748 g (13,8 %) 4-Allyloxybenzoesäure-4'-biphenylester (M.3.1), 325 mg (5,9 %) 2,5-bis-[4-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]benzoate]-1,4:3,6-dianhydro-D-Glucitol, 108 mg  
25 Photoinitiator Irgacure® 819, 11 mg Stabilisator BHT und 5 mg Siliconöl AF98/300 in einem Lösungsmittelgemisch aus 14,3 g Tetrahydrofuran (THF) und 1,5 g Toluol hergestellt (Mischung 8c). Bei senkrechter Betrachtung reflektierte der Film gelbes Licht bei 610 nm mit einer Halbwertsbreite von 70 nm. Die  
Messung der optischen Anisotropie einer einzelnen nematischen  
30 Schicht in der cholesterischen Struktur ergab  $\Delta n = 0,168$  bei 633 nm.

d) wie in Beispiel a) wurde ein Polymerfilm aus einer Lösung von 1,72 g (32,4 %) Hydrochinon-bis-(4-acryloylbutoxy)-benzoat

(M.1), 2,46 g (46,3 %) 4-(4'-Acryloylbutoxy)-benzoesäure-4"-biphenylester (M.2.2), 0,738 g (13,9 %) 4-Allyloxybenzoesäure-4'-biphenylester (M.3.1), 278 mg (5,2 %) 2,5-bis-[4-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]benzoate]-1,4:3,6-dianhydro-D-Glucitol, 107 mg  
5 Photoinitiator Irgacure® 819, 12 mg Stabilisator BHT und 5 mg Siliconöl AF98/300 in einem Lösungsmittelgemisch aus 14,6 g Tetrahydrofuran (THF) und 1,6 g Toluol hergestellt (Mischung 8d). Bei senkrechter Betrachtung reflektierte der Film gelbes Licht bei 720 nm mit einer Halbwertsbreite von 90 nm. Die  
10 Messung der optischen Anisotropie einer einzelnen nematischen Schicht in der cholesterischen Struktur ergab  $\Delta n = 0,172$  bei 633 nm.

e) Auf den Polymerfilm aus Beispiel 8a) wurde die Mischung 8b) durch Spincoating aufgetragen und getrocknet, so daß ein  
15 zweiter ca. 5 µm dicker Film verblieb. Der Film wurde 10 Minuten bei 90°C getempert bis er klar wurde und dann mit UV-A-Licht (ca. 100 mW/cm<sup>2</sup>) vernetzt. Dann wurde die Mischung 8c) durch Spincoating aufgetragen und getrocknet, so daß ein dritter ca. 5 µm dicker Film verblieb. Der Film wurde 10  
20 Minuten bei 90°C getempert bis er klar wurde und dann mit UV-A-Licht (ca. 100 mW/cm<sup>2</sup>) vernetzt. Anschließend wurde die Mischung 8d) durch Spincoating aufgetragen und getrocknet, so daß ein vierter ca. 5 µm dicker Film verblieb. Der Film wurde 10 Minuten bei 90°C getempert bis er klar wurde und dann mit  
25 UV-A-Licht (ca. 100 mW/cm<sup>2</sup>) vernetzt. Die Messung der Transmission dieses Polymerfilms aus vier Schichten im UV-VIS - Spektrometer ergab eine nahezu kastenförmige Bande von 450 nm bis 770 nm. Das durch den Film durchgelassene Licht ist linkszirkular polarisiert. Zur Beurteilung der Transmission  
30 wurden auf ein handelsübliches Backlight für LCD-Displays der LC-Polymerfilm, eine Verzögerungsfolie mit  $\lambda/4$ -Eigenschaft und ein Linearpolarisator in 45°-Ausrichtung zur Achse der  $\lambda/4$ -Folie gelegt und mit einer Anordnung aus LCD-Backlight mit

Linearpolarisator ohne LC-Polymerfilm verglichen. Es wurde gefunden, daß bei senkrechter Blickrichtung die Helligkeit der Anordnung mit LC-Polymerfilm um 35% heller ist als ohne LC-Polymerfilm.

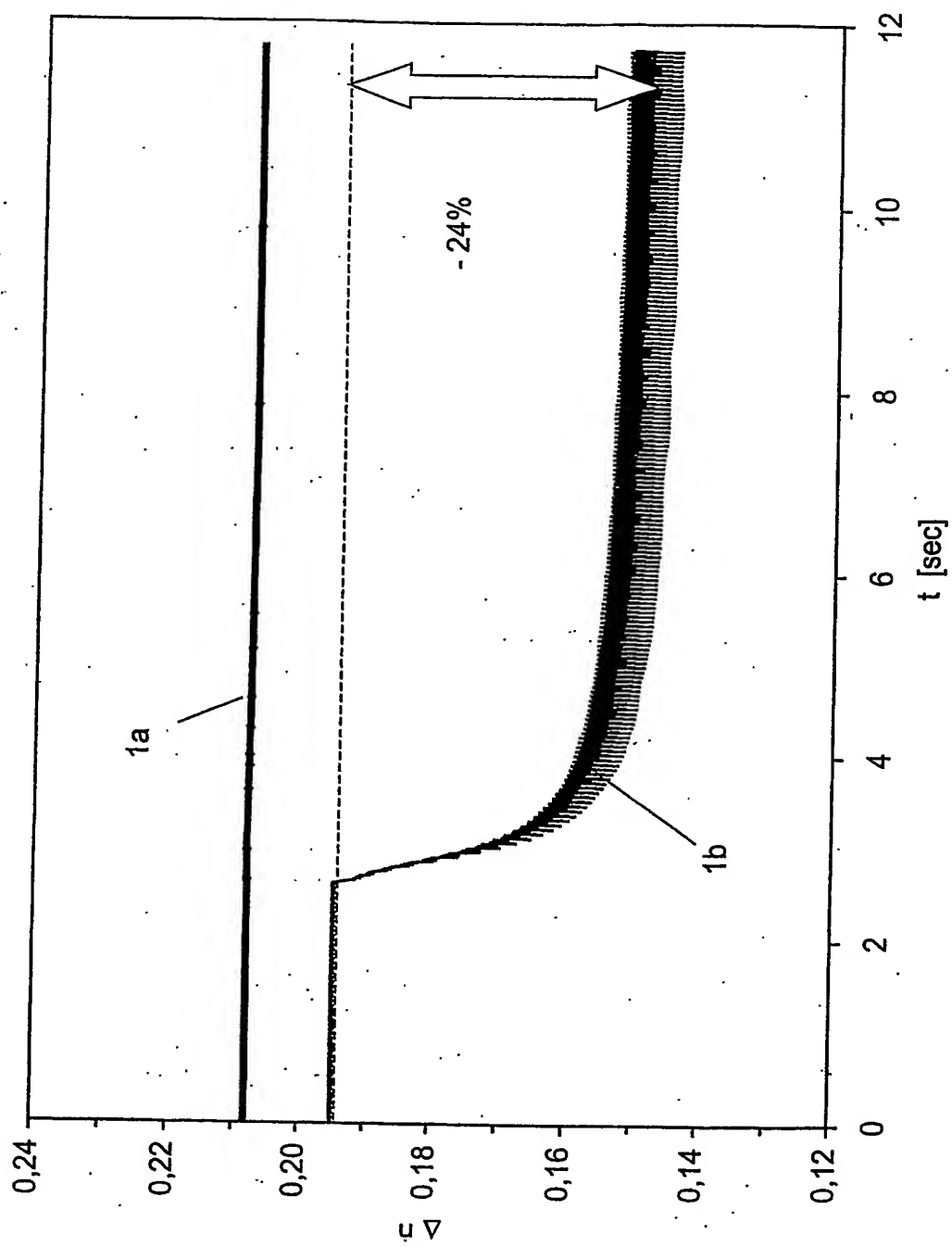
## Patentansprüche:

1. Polymerisierbare Mischung (P) enthaltend
  - A) Monomer oder Oligomer (A), wobei jedes der Monomere oder Oligomere (A) mindestens zwei polymerisierbare funktionelle Gruppen aufweist, die ausgewählt werden aus (Meth-)Acrylatester-, Epoxy- und Vinylethergruppen,
  - B) flüssigkristallines Monomer oder Oligomer (B), wobei jedes der Monomere oder Oligomere (B) mindestens eine mesogene Gruppe mit aromatischer Doppelringstruktur sowie genau eine polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweist, die ausgewählt wird aus (Meth-)Acrylatester-, Epoxy- und Vinylethergruppen,
  - C) 1 bis weniger als 50 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierbare Mischung, eines Monomeren (C), das mindestens eine mesogene Gruppe mit aromatischer Doppelringstruktur aufweist und keine Gruppe enthält, die mit den polymerisierbaren funktionellen Gruppen der Monomeren oder Oligomeren (A) und (B) reagieren kann.
2. Mischung nach Anspruch 1, bei der die aromatischen Doppelringstrukturen ausgewählt werden aus je zwei durch eine Einfachbindung verbundenen monocyclischen Gruppen, die ausgewählt werden aus unsubstituierten und substituierten Gruppen 1,4-Phenylen, 2,5-Pyridinylen und 2,5-Pyrenylen und aromatischen Doppelringen, die ausgewählt werden aus unsubstituierten und substituierten Gruppen 2,6-Naphthyliden, 2,7-Naphthyliden und 1,4-Naphthyliden.
3. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, bei der die mesogenen Gruppen Carbonsäureester und Alkohole

basierend auf Phenyl-, Biphenyl-, Cyanobiphenyl-, Naphtyl- und Cyanonaphtylderivaten sowie Kombinationen aus diesen Gruppen enthalten.

4. Mischung nach Anspruch 1 bis 3, bei der die Monomere oder Oligomere (A) mindestens eine mesogene Gruppe und mindestens zwei polymerisierbare funktionelle Gruppen aufweisen, die ausgewählt werden aus (Meth-) Acrylatester, Epoxy und Vinylether.
5. Mischung nach Anspruch 1 bis 4, welche 5 bis 95 Gew.-% Monomer oder Oligomer (A) enthält.
6. Mischung nach Anspruch 1 bis 5, welche 5 bis 95 Gew.-% flüssigkristallines Monomer oder Oligomer (B) enthält
7. Optisch anisotropes Polymer (F), herstellbar aus den polymerisierbaren Mischungen (P) gemäß Anspruch 1 bis 6.
8. Nematisches Polymer (F) nach Anspruch 7, bei dem die optische Anisotropie  $\Delta n$  größer als 0,18 ist.
9. Cholesterisches Polymer (F) nach Anspruch 7, bei dem die optische Anisotropie  $\Delta n$  größer als 0,16 ist.
10. Verfahren zur Herstellung eines optisch anisotropen Polymers (F) gemäß Anspruch 7, bei dem eine polymerisierbare Mischungen (P) gemäß Anspruch 1 bis 6 auf ein Substrat aufgetragen, orientiert und anschließend durch eine Polymerisation fixiert wird.

Fig.1





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat .pplication No  
PCT/03/12083A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09K19/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 25470 A (MERCK PATENT GMBH) 22 August 1996 (1996-08-22) cited in the application claims	1-10
A	WO 98 04651 A (MERCK PATENT GMBH) 5 February 1998 (1998-02-05) claims; example 1	1-10
A	WO 97 23580 A (PHILIPS ELECTRONICS NV (NL); PHILIPS NORDEN AB (SE)) 3 July 1997 (1997-07-03) claims	1-10
A	EP 0 643 121 A (PHILIPS ELECTRONICS NV) 15 March 1995 (1995-03-15) claims	1-10
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 February 2004

Date of mailing of the international search report

08/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serbetsoglou, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati .pplication No  
PCT/03/12083

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 199 22 158 A (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) 16 November 2000 (2000-11-16) claims ---	1-10
A	DE 199 17 067 A (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) 19 October 2000 (2000-10-19) claims ---	1-10
A	EP 0 617 111 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 28 September 1994 (1994-09-28) cited in the application claims ---	1-10
A	EP 1 059 282 A (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) 13 December 2000 (2000-12-13) cited in the application claims ---	1-10
A	EP 1 046 692 A (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) 25 October 2000 (2000-10-25) cited in the application claims ---	1-10
A	DE 196 19 460 A (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) 20 November 1997 (1997-11-20) cited in the application claims -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP03/12083

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9625470	A	22-08-1996	DE 69612609 D1 DE 69612609 T2 WO 9625470 A1 EP 0809682 A1 JP 11501056 T US 6218578 B1 US 6096241 A	31-05-2001 15-11-2001 22-08-1996 03-12-1997 26-01-1999 17-04-2001 01-08-2000
WO 9804651	A	05-02-1998	DE 19781781 T0 WO 9804651 A1 GB 2331813 A , B JP 2001500276 T KR 2000029549 A US 6544605 B1 US 2003190437 A1	17-06-1999 05-02-1998 02-06-1999 09-01-2001 25-05-2000 08-04-2003 09-10-2003
WO 9723580	A	03-07-1997	DE 69610193 D1 DE 69610193 T2 EP 0811046 A1 WO 9723580 A1 JP 11501360 T US 5798057 A	12-10-2000 12-04-2001 10-12-1997 03-07-1997 02-02-1999 25-08-1998
EP 0643121	A	15-03-1995	BE 1007485 A3 AT 175988 T DE 69416064 D1 DE 69416064 T2 EP 0643121 A1 JP 3461390 B2 JP 7168148 A US 5762823 A	11-07-1995 15-02-1999 04-03-1999 08-07-1999 15-03-1995 27-10-2003 04-07-1995 09-06-1998
DE 19922158	A	16-11-2000	DE 19922158 A1 CA 2305108 A1 DE 50000351 D1 EP 1046692 A1 JP 2000336120 A US 6423246 B1	16-11-2000 15-10-2000 12-09-2002 25-10-2000 05-12-2000 23-07-2002
DE 19917067	A	19-10-2000	DE 19917067 A1 CA 2305108 A1 DE 50000351 D1 EP 1046692 A1 JP 2000336120 A US 6423246 B1	19-10-2000 15-10-2000 12-09-2002 25-10-2000 05-12-2000 23-07-2002
EP 0617111	A	28-09-1994	JP 3310403 B2 JP 7033885 A CA 2119484 A1 DE 69405620 D1 DE 69405620 T2 EP 0617111 A1 HK 1000830 A1 JP 3432572 B2 JP 6331826 A SG 85050 A1 US 5693253 A US 5688436 A	05-08-2002 03-02-1995 26-09-1994 23-10-1997 23-04-1998 28-09-1994 01-05-1998 04-08-2003 02-12-1994 19-12-2001 02-12-1997 18-11-1997

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati Application No  
PCT 03/12083

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0617111	A		JP 3404433 B2 JP 7278326 A	06-05-2003 24-10-1995
EP 1059282	A	13-12-2000	DE 19919153 A1 DE 50000029 D1 EP 1059282 A1 JP 2000327630 A US 6440328 B1	02-11-2000 13-12-2001 13-12-2000 28-11-2000 27-08-2002
EP 1046692	A	25-10-2000	DE 19917067 A1 DE 19922158 A1 CA 2305108 A1 DE 50000351 D1 EP 1046692 A1 JP 2000336120 A US 6423246 B1	19-10-2000 16-11-2000 15-10-2000 12-09-2002 25-10-2000 05-12-2000 23-07-2002
DE 19619460	A	20-11-1997	DE 19619460 A1 JP 2918105 B2 JP 10053769 A US 5827449 A	20-11-1997 12-07-1999 24-02-1998 27-10-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internal: » Aktenzeichen

PCT 03/12083

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09K19/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 25470 A (MERCK PATENT GMBH) 22. August 1996 (1996-08-22) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1-10
A	WO 98 04651 A (MERCK PATENT GMBH) 5. Februar 1998 (1998-02-05) Ansprüche; Beispiel 1 ---	1-10
A	WO 97 23580 A (PHILIPS ELECTRONICS NV (NL); PHILIPS NORDEN AB (SE)) 3. Juli 1997 (1997-07-03) Ansprüche ---	1-10
A	EP 0 643 121 A (PHILIPS ELECTRONICS NV) 15. März 1995 (1995-03-15) Ansprüche ---	1-10
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Februar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/03/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Serbetsoglou, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 199 22 158 A (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) 16. November 2000 (2000-11-16) Ansprüche ---	1-10
A	DE 199 17 067 A (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) 19. Oktober 2000 (2000-10-19) Ansprüche ---	1-10
A	EP 0 617 111 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 28. September 1994 (1994-09-28) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1-10
A	EP 1 059 282 A (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) 13. Dezember 2000 (2000-12-13) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1-10
A	EP 1 046 692 A (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) 25. Oktober 2000 (2000-10-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1-10
A	DE 196 19 460 A (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) 20. November 1997 (1997-11-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

selben Patentfamilie gehören

Internat

Aktenzeichen

PCT 03/12083

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9625470	A	22-08-1996	DE 69612609 D1 31-05-2001 DE 69612609 T2 15-11-2001 WO 9625470 A1 22-08-1996 EP 0809682 A1 03-12-1997 JP 11501056 T 26-01-1999 US 6218578 B1 17-04-2001 US 6096241 A 01-08-2000
WO 9804651	A	05-02-1998	DE 19781781 T0 17-06-1999 WO 9804651 A1 05-02-1998 GB 2331813 A ,B 02-06-1999 JP 2001500276 T 09-01-2001 KR 2000029549 A 25-05-2000 US 6544605 B1 08-04-2003 US 2003190437 A1 09-10-2003
WO 9723580	A	03-07-1997	DE 69610193 D1 12-10-2000 DE 69610193 T2 12-04-2001 EP 0811046 A1 10-12-1997 WO 9723580 A1 03-07-1997 JP 11501360 T 02-02-1999 US 5798057 A 25-08-1998
EP 0643121	A	15-03-1995	BE 1007485 A3 11-07-1995 AT 175988 T 15-02-1999 DE 69416064 D1 04-03-1999 DE 69416064 T2 08-07-1999 EP 0643121 A1 15-03-1995 JP 3461390 B2 27-10-2003 JP 7168148 A 04-07-1995 US 5762823 A 09-06-1998
DE 19922158	A	16-11-2000	DE 19922158 A1 16-11-2000 CA 2305108 A1 15-10-2000 DE 50000351 D1 12-09-2002 EP 1046692 A1 25-10-2000 JP 2000336120 A 05-12-2000 US 6423246 B1 23-07-2002
DE 19917067	A	19-10-2000	DE 19917067 A1 19-10-2000 CA 2305108 A1 15-10-2000 DE 50000351 D1 12-09-2002 EP 1046692 A1 25-10-2000 JP 2000336120 A 05-12-2000 US 6423246 B1 23-07-2002
EP 0617111	A	28-09-1994	JP 3310403 B2 05-08-2002 JP 7033885 A 03-02-1995 CA 2119484 A1 26-09-1994 DE 69405620 D1 23-10-1997 DE 69405620 T2 23-04-1998 EP 0617111 A1 28-09-1994 HK 1000830 A1 01-05-1998 JP 3432572 B2 04-08-2003 JP 6331826 A 02-12-1994 SG 85050 A1 19-12-2001 US 5693253 A 02-12-1997 US 5688436 A 18-11-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen

zur selben Patentfamilie gehören

Internat.

Aktenzeichen

PCT

03/12083

Im Recherchenbericht  
angeführtes Patentdokument

Datum der  
Veröffentlichung

Mitglied(er) der  
Patentfamilie

Datum der  
Veröffentlichung

EP 0617111	A		JP	3404433	B2	06-05-2003
			JP	7278326	A	24-10-1995
EP 1059282	A	13-12-2000	DE	19919153	A1	02-11-2000
			DE	50000029	D1	13-12-2001
			EP	1059282	A1	13-12-2000
			JP	2000327630	A	28-11-2000
			US	6440328	B1	27-08-2002
EP 1046692	A	25-10-2000	DE	19917067	A1	19-10-2000
			DE	19922158	A1	16-11-2000
			CA	2305108	A1	15-10-2000
			DE	50000351	D1	12-09-2002
			EP	1046692	A1	25-10-2000
			JP	2000336120	A	05-12-2000
			US	6423246	B1	23-07-2002
DE 19619460	A	20-11-1997	DE	19619460	A1	20-11-1997
			JP	2918105	B2	12-07-1999
			JP	10053769	A	24-02-1998
			US	5827449	A	27-10-1998